

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

*ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS*

INSTITUT DE COMBUSTION, AÉROTHERMIQUE,
RÉACTIVITÉ ET ENVIRONNEMENT

THÈSE présentée par :

Fanny BACHELIER

soutenue le : 06 Décembre 2024

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

Discipline/ Spécialité : Chimie – Chimie analytique

**Optimisation et évaluation d'un
chromatographe en phase gazeuse avec
double détection pour la mesure en ligne de
composés organiques volatils en
laboratoire et sur le terrain**

THÈSE dirigée par :
Véronique DAËLE

Directrice de recherche, ICARE - CNRS Orléans

RAPPORTEURS :
Cécile CŒUR
Matthieu RIVA

Maître de conférences - HDR, ULCO Dunkerque
Chargé de recherche - HDR, IRCELYON CNRS Villeurbanne

JURY :

Véronique DAËLE
Damien BAZIN
Cécile CŒUR
Matthieu RIVA
Sébastien DUSANTER
Valérie GROS
Valéry CATOIRE
Abdelwahid MELLOUKI

Directrice de recherche, ICARE - CNRS
Responsable département analytique, Chromatotec
Maître de conférences - HDR, ULCO
Chargé de recherche - HDR, IRCELYON - CNRS
Enseignant-Chercheur, IMT Nord Europe
Directrice de recherche, LSCE
Professeur, LPC2E - CNRS
Professeur, UM6P - Maroc

Directrice
Co-Encadrant
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Président du jury
Examineur

À ma famille,

N'in n'counê vrémin lâ chouse qu'in lâ z'aprivouêsan ét in lâ z'êman

CLAUDE SOURIS

On ne connaît vraiment les choses que si on les apprivoise et qu'on les aime

ANTOINE DE SAINT-EXUPERY

Remerciements

Ces travaux de thèse sont issus d'une collaboration CIFRE entre le laboratoire ICARE du CNRS d'Orléans (UPR 3021) et l'entreprise Chromatotec et ont été financés par l'ANRT.

Durant ces trois années, j'ai pu être accompagnée et ai croisé de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Je tiens, pour commencer, à remercier M. Valéry Catoire, Professeur et Directeur du laboratoire LPC2E, pour avoir accepté de présider le jury. Je tenais à exprimer ma gratitude envers Mme Cécile Cœur, Maître de Conférences à ULCO, et M. Matthieu Riva, Chargé de Recherche à IRCELYON, pour avoir rapporté ces travaux de thèse. Merci pour leurs commentaires constructifs sur le manuscrit et pendant la soutenance. Je remercie également M. Sébastien Dusanter, Enseignant-Chercheur à l'IMT Nord Europe, Mme Valérie Gros, Directrice de Recherche au LSCE et M. Abdelwahid Mellouki, Professeur à l'UM6P, pour leurs questions et remarques lors de la soutenance.

Je souhaite ensuite témoigner toute ma reconnaissance à mes encadrants de thèse pour m'avoir guidé et permis de réaliser ces travaux dans de bonnes conditions. Véronique, merci pour tes conseils, ta bienveillance et surtout, pour ta confiance en me laissant la place de m'exprimer sur divers projets, notamment la campagne HECTIC. Damien, je tiens à te dire un grand merci pour ton accueil dès mes premiers jours à Chromatotec, pour ton accompagnement et ta pédagogie sur l'instrumentation analytique qui m'ont permis d'apprivoiser une super machine parfois un peu capricieuse... Enfin, merci pour ta disponibilité tout au long de la thèse ; tu as réussi à me garder un créneau chaque semaine dans ton emploi du temps (très) chargé, et pour cela je t'en suis très reconnaissante.

Ma thèse s'étant partagée en deux lieux, je tiens à remercier les personnes qui m'ont aidé à la mener à bien :

A ICARE ; Benoit, pour ton aide en chimie analytique et pour avoir été mon super voisin de bureau pendant presque 3 ans. *Max, thank you for your time, your (necessary) help in my understanding of atmospheric chemistry, for the great discussions about science and everything else and for your massive contribution to the HECTIC campaign.* Romain et Fabrice merci pour votre aide précieuse lors de la mise en place de la campagne dans la chambre HELIOS. Viviana, merci pour ton aide, ta présence et tes conseils précieux. Merci aux doctorants de l'équipe RA, Lisa, Pengcheng et Imane.

Aux doctorants dont j'ai croisé la route : Léo, Antoine, Zahraa, Keerthana et tous les autres. Un merci particulier à mes copains, Vincente, Nesrine, Dylan, Valou, Béa, HugoK, et Candice. Laura V., Un merci particulier à toi pour ton amitié et ton soutien pendant la rédaction.

A Chromatotec ; Je tiens tout d'abord à remercier M. Franck Amiet ainsi que M. Jean-Philippe Amiet pour leur accueil chaleureux au sein de leur entreprise ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordé. Un grand merci aux différentes équipes avec qui j'ai pu travailler : le département analytique, le SAV (merci pour votre aide précieuse sur la maintenance de la baie GC-MS...), les départements informatique, commercial et administratif ainsi qu'à la prod. Apolline, merci de m'avoir reboostée lorsque c'était devenu un peu plus compliqué ! Je remercie tout particulièrement mes deux collègues/ copines de bureau, Agnès et Mathilde. Mathilde Muscles, merci pour tout, tu sais déjà l'importance que tu as eue pour moi pendant ces 3 ans.

Je tiens également à remercier tous les participants qui ont contribué de près ou de loin à la campagne HECTIC.

D'un côté plus personnel, je tiens à remercier tous mes proches et amis qui m'ont soutenue pendant toutes ces années, en particulier ceux qui ont tenu à subir mes 3h de soutenance ! Merci donc à ma belle-famille ; Isabelle, Gilles, Charline et Marie-Thérèse, à Karine, Cathy, Joëlle, Louis, Claire, Lucie, Damien, Elodie, Loïc, Romain, Tess, Aude, Mélissa, Aurélie, Romane, Laura de C., Amel, Ugo, Nico et tous les autres. A ma Suisse globetrotteuse, Juju, pour avoir réussi à te connecter depuis le Mexique ! A ma coloc' du Québec préférée, Laulau ; un grand merci pour ton amitié depuis 10 ans et pour encore longtemps.

Et puis, je tiens à te remercier toi, Hugo, pour faire la route à mes côtés depuis presque 3 ans. Merci d'avoir accepté de mettre un pied dans mon monde, la chimie, et de m'avoir tant aidée durant chaque étape de cette thèse. Ca y est, on est enfin « debout » !

Enfin, cette thèse n'existerait pas sans le soutien sans faille de ma famille, Papy Claude, Mamie Nanou, Mamie France, Papa, Max et Maman. Merci pour tout, je vous aime. Papa, Max, un grand merci pour votre présence lors de la soutenance. Maman, bien que l'on dise que faire une thèse est un projet personnel, ce travail n'aurait pas été possible sans ton aide de tous les jours. Parce que tu t'es inlassablement rendue disponible pour me remonter le moral quand c'était difficile, parce que tu t'es toujours libérée un peu de ton temps précieux pour nos longues sessions de relecture, et parce que tu as cru en moi du début à la fin, merci.

Table des matières

Introduction

Chapitre I. Contexte atmosphérique et état de l'art des méthodes analytiques	26
I.1 L'atmosphère	26
I.2 Les Composés Organiques Volatils (COV)	30
I.3 Analyse des COV dans l'air	43
I.4 Etudes des COV lors de campagnes de terrain et en chambre de simulation atmosphérique ..	50
I.5 Objectifs de ce travail	55
Chapitre II. Partie expérimentale : Présentation de l'Auto-TD-GC-FID/MS	58
II.1 Description du système	58
II.2 TD-GC pour l'analyse des C ₂ -C ₆	59
II.3 TD-GC pour l'analyse des C ₆ -C ₁₆	65
II.4 Détecteur MS	69
II.5 Générateurs de gaz	76
II.6 Système d'étalonnage	77
II.7 Conclusion	84
Chapitre III. Etude des performances du système TD-GC-FID/MS et développement d'un algorithme de retraitement automatique des données	86
III.1 Méthodes d'étalonnage et de validation en laboratoire pour des systèmes d'analyse d'air	86
III.2 Etude et résultats des performances du système TD-GC-FID/MS	93
III.3 Conception et optimisation d'un algorithme de retraitement de données automatiques [219] ..	99
III.4 Conclusion	105
Chapitre IV. Mesures des COV en milieu forestier : Campagne ACROSS – Forêt de Rambouillet	108
IV.1 Description et objectifs de la campagne	108
IV.2 Mesures de COV avec le TD-GC-FID/MS	113
IV.3 Résultats du TD-GC-FID/MS	117
IV.4 Résultats	121
IV.5 Comparaison des mesures de COV avec les autres équipes participantes	131
IV.6 Conclusion	139
Chapitre V. Campagne d'inter-comparaison de la mesure des terpènes en chambre de simulation atmosphérique : HECTIC	142
V.1 Objectif et description de la campagne	142
V.2 Chambre de simulation atmosphérique HELIOS et dispositif expérimental de la campagne ..	143
V.3 Organisation et déroulement de la campagne	155
V.4 Résultats	158
V.5 Conclusion	184
Chapitre VI. Modifications et optimisation du TD-GC-FID/MS	188
VI.1 Objectif	188
VI.2 Optimisations du traitement de données du TD-GC-FID/MS [219]	188
VI.3 Optimisations des modules analytiques du TD-GC-FID/MS	191
VI.4 Conclusions et perspectives	200
Conclusion générale	203
Références	207
Annexes	229

Table des figures

Figure I-1 : Couches et profils de température (°C) dans l'atmosphère.....	26
Figure I-2 : Schéma de l'effet de serre atmosphérique sur la terre	28
Figure I-3 : Evolution des émissions globales de gaz à effet de serre (à gauche) et de la variation de température (à droite) entre 1850 et 2019 (Source : IPCC, 2023 [21]).....	30
Figure I-4 : Répartition des émissions de COVA par secteur d'activité. A gauche, à l'échelle globale (données tirées de Huang et al. 2023 [30]). A droite, en France (données tirées du rapport du CITEPA 2023 [31]).....	32
Figure I-5 : Tendances globales des émissions de COVA réparties par région du monde (Source : Huang et al. 2017 [32])	32
Figure I-6 : Exemples de terpénoïdes émis dans l'atmosphère	34
Figure I-7 : Causes et localisations des émissions de terpénoïdes par les plantes en réponse à leur environnement (Source : Tholl (2015) [54]).....	35
Figure I-8 : Représentation schématisée globale de la chimie troposphérique	36
Figure I-9 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec un radical OH :	38
Figure I-10 : Mécanisme de Criegee : oxydation d'un alcène initiée par l'ozone	40
Figure I-11 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec NO ₃ :	41
Figure I-12 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec Cl :	41
Figure I-13 : Schéma par blocs du fonctionnement de la chromatographie gazeuse	47
Figure I-14 : Schéma du Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)	48
Figure I-15 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire à impact électronique (Tiré et traduit de Wittmann 2007 [169])	49
Figure II-1: Photo de la baie auto-TD-GC(C2C16)-FID/MS	58
Figure II-2 : Schéma simplifié du système TD-GC(C2C16)-FID/MS	59
Figure II-3 : Modèle 3D de l'intérieur du TD-GC(C2C6)-FID	60
Figure II-4 : Schéma du TD-GC(C2C6)-FID	61
Figure II-5 : Exemple de chromatogramme FID sur le C ₂ -C ₆	64
Figure II-6 : Modèle 3D de l'intérieur du TD-GC(C6C16)-FID	65
Figure II-7 : Schéma du TD-GC(C6C16)-FID	66
Figure II-8 : Exemple de chromatogramme FID sur le C ₆ -C ₁₆	68
Figure II-9 : Schéma du spectromètre de masse	69
Figure II-10 : Exemple de chromatogramme MS sur le C ₂ -C ₆	73
Figure II-11 : Exemple de chromatogramme MS sur le C ₆ -C ₁₆	75
Figure II-12 : Schéma du générateur d'hydrogène.....	77
Figure II-13 : Modèle 3D de l'intérieur du système d'étalonnage	78
Figure II-14 : Schémas du fonctionnement du système d'étalonnage selon les 3 modes d'analyses : échantillon, étalonnage tubes à perméation et étalonnage cylindre	80
Figure II-15 : Concentrations de l'étalonnage interne	82
Figure II-16 : Schéma de fonctionnement du LCU (tiré du manuel d'installation LCU Ionicon®)	83
Figure III-1 : Fonctionnement de l'infrastructure de recherche ACTRIS	88
Figure III-2 : Droites d'étalonnage de 2 composés détectés sur le C ₂ -C ₆ (isoprène et.....	94
Figure III-3 : Pourcentage de composés avec une exactitude supérieur ou égale au critère de 90 % par famille, et selon le détecteur utilisé	95
Figure III-4 : Boîtes à moustaches distribution des MDL des composés en ppb selon leur famille	96
Figure III-5 : Organigramme de la première version de l'algorithme de comparaison des données (V1) implémenté dans VistaMS.....	100
Figure III-6 : Organigramme du nouvel algorithme de comparaison pour sélectionner le résultat FID ou MS	101
Figure III-7 : Proportion de résultats FID et MS sélectionnés par les différents algorithmes	104

Figure III-8 : Pourcentages de recouvrement (%R) moyens par famille de COV des concentrations obtenues à 4 ppb par le FID, le MS et les 3 algorithmes testés. Les barres d'erreurs représentent les %R minimums et maximums obtenus (0 % correspond aux composés non-détectés).....	104
Figure IV-1 : Sites de mesures déployés pour la campagne ACROSS [227]	109
Figure IV-2 : Schéma des objectifs de la campagne ACROSS [226,227].....	109
Figure IV-3 : Plan site de mesures dans la forêt de Rambouillet, et distance avec le centre de Paris	110
Figure IV-4 : Schéma de l'implantation du site de mesures de Rambouillet	111
Figure IV-5 : Photographies du site de mesures (à gauche) et du conteneur du manifold où était installée la baie TD-GC-FID/MS (à droite)	111
Figure IV-6 : Temps de fonctionnement du TD-GC-FID/MS.....	113
Figure IV-7 : Concentrations composés de l'étalonnage interne pendant la campagne de mesures..	114
Figure IV-8 : Schéma et photographie du montage de l'injection de BTEX à l'entrée du manifold	115
Figure IV-9 : Chromatogramme FID de l'injection de BTEX dans le manifold	116
Figure IV-10 : Profil journalier du 17 juin 2022 des principaux COV détectés pendant la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet au-dessus de la canopée. Les traits en pointillés avec marqueurs ouverts correspondent aux résultats sélectionnés par V1, et les traits avec marqueurs pleins aux résultats sélectionnés par V2	118
Figure IV-11 : Profil de concentration du toluène obtenu avec le FID et le MS ainsi que les données sélectionnées par V1 et V2 au cours de la journée. Le FID est représenté avec des triangles bleus, le MS avec des points verts, V1 en pointillés et V2 en trait plein.....	118
Figure IV-12 : Chromatogrammes FID (bleu) et MS (vert) au temps de rétention du toluène. Seul le rapport m/z 91 est montré pour le MS	119
Figure IV-13 : Séries temporelles des différentes familles de COV détectés pendant la campagne de mesures au sommet de la canopée du site de la forêt de Rambouillet	120
Figure IV-14 : Paramètres météorologiques mesurés pendant la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet. La température, la vitesse et la direction du vent sont mesurées à 41 m de hauteur, la pression et l'humidité relative à 5 m et les précipitations au sol.	122
Figure IV-15 : Bilan des épisodes météorologiques sur le site de Rambouillet,	123
Figure IV-16 : Variations des NOx et des oxydants atmosphériques (O ₃ et OH) mesurés sur le site de Rambouillet au-dessus de la canopée. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune)	124
Figure IV-17 : Variations des concentrations en ozone à 5 m de hauteur (en bleu)	125
Figure IV-18 : Variations des alcanes, alcènes, alcynes et composés aromatiques mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).	127
Figure IV-19 : Variations de l'isoprène et des monoterpènes mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet pendant la campagne. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).	128
Figure IV-20 : Variations des COVO mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet pendant la campagne. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).	129
Figure IV-21 : Variations des COV mesurés par le LSCE sur le site du SIRTa pendant la campagne ACROSS.....	130
Figure IV-22 : Variations de concentrations du benzène (a et b) et du toluène (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant ACROSS (site de Rambouillet).....	134
Figure IV-23 : Matrices de corrélation du benzène et du toluène pour tous les instruments	135
Figure IV-24 : Variations de concentrations de l'acétone (a et b) et de la MVK+MACR (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant la campagne ACROSS (site de Rambouillet)	136
Figure IV-25 : Matrices de corrélation de l'acétone et de MVK + MACR calculées pour tous les instruments	136

Figure IV-26 : Variations de concentrations de l'isoprène (a et b) et des monoterpènes (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant la campagne ACROSS (site de Rambouillet)	137
Figure IV-27 : Matrices de corrélation de l'isoprène et des monoterpènes calculées pour tous les instruments	138
Figure V-1 : Vues 3D et photos de la chambre HELIOS avec la structure en configuration « irradiation artificielle ou nocturne » (a) et « irradiation naturelle » (b).....	143
Figure V-2 : Schéma du fonctionnement de la chambre de simulation atmosphérique HELIOS (adapté et traduit de la thèse de Y. Ren [258])	144
Figure V-3 : Système de purification de l'air (tiré et traduit de la thèse de Y. Ren [258]).....	145
Figure V-4 : Schéma et photographie du mélangeur conçu pour la campagne HECTIC (pièce fabriquée par P. Mazabraud, souffleur de verre de l'Université d'Orléans).....	147
Figure V-5 : Schéma du dispositif expérimental de la campagne HECTIC.....	148
Figure V-6 : Schéma du système de génération de l'humidité.....	148
Figure V-7 : Variations de l'humidité relative en fonction du débit d'eau introduit (di).....	149
Figure V-8 : Droite d'étalonnage de la concentration en O ₃ (ppb) en fonction du débit d'O ₂ injecté dans le système de dilution, pour un débit de N ₂ = 0,5 L.min ⁻¹	150
Figure V-9 : Chromatogramme du blanc avant injection des composés dans la chambre	151
Figure V-10 : Schéma de la préparation des cylindres d'interférents.....	152
Figure V-11 : Réponses du PTR (aux masses m/z 69 et 137) des trois interférents avec les signaux correspondant à l'injection de concentration connue dans la chambre (traits pleins) et l'injection du cylindre dans le mélangeur (pointillés).	153
Figure V-12 : Diminutions théorique et expérimentale de la concentration en α -pinène due à la dilution dans la chambre HELIOS.....	155
Figure V-13 : Plan d'implantation des instruments dans le laboratoire HELIOS.....	156
Figure V-14 : Séries temporelles de la somme des monoterpènes et de l'isoprène injectés dans HELIOS. Les zooms encadrés en bleu correspondent aux étalonnages avec la bouteille NPL. Les concentrations attendues et leurs incertitudes sont en pointillés rouges.....	159
Figure V-15 : Pourcentage de monoterpène détecté dans la chambre, relatif au monoterpène référent utilisé pour l'étalonnage de l'appareil. Le monoterpène référent est indiqué par le « 100 % »	161
Figure V-16 : Intensité du signal en pourcentage aux m/z 81 et m/z 137 pour les rapports E/N de 100 Td (à gauche) et 130 Td (à droite) tiré des résultats de Materić et al. [265]	162
Figure V-17 : Chromatogramme FID des quatre monoterpènes injectés dans la chambre.....	163
Figure V-18 : Variations de concentration des 4 monoterpènes injectés dans la chambre. Les traits en pointillés jaunes correspondent à l'arrêt et au rallumage du système de chauffage du GC 3 et le trait en pointillé bleu correspond à l'arrêt du système de chauffage du GC 1.....	164
Figure V-19 : Concentrations des terpènes mesurés avec le GC 1. La ligne en pointillés correspond à l'arrêt du chauffage de la ligne d'échantillonnage et des vannes du système d'étalonnage interne. .	165
Figure V-20 : Schéma réactionnel de l'isomérisation du β -pinène [267].....	166
Figure V-21 : Concentrations en BTEX mesurées par les GCs. De 13 h 15 à 16 h 00 injection de la bouteille BTEX, de 16 h 15 à 18 h 30 injection de la bouteille NPL (contenant du benzène, du toluène et du <i>m</i> -xylène).	167
Figure V-22 : Concentrations en benzène, toluène et C8 aromatiques mesurées par les PTRs et les GCs.....	168
Figure V-23 : Evolution de la concentration de la somme des monoterpènes et de l'isoprène lorsque l'humidité relative augmente de 0 % à 42 %.	170
Figure V-24 : Evolution de la concentration de chacun des monoterpènes lorsque l'humidité relative augmente de 0 % à 42 %.	171
Figure V-25 : Evolution de la concentration en monoterpènes et en isoprène lorsque 40 ppb puis 100 ppb sont injectés dans le dispositif expérimental	173
Figure V-26 : Evolution de la concentration théorique et expérimentale du limonène avec une injection de 0,5 L.min ⁻¹ de N ₂ sans génération d'ozone	173

Figure V-27 : Séries temporelles des concentrations expérimentales et théoriques des monoterpènes et écart-type relatif qui en résulte à 40 ppb d'ozone	174
Figure V-28 : Evolution des concentrations en monoterpènes et en isoprène lors de l'injection de cylindre de MBO, linalol et α -terpinéol.....	176
Figure V-29 : Déshydratation du MBO en isoprène en milieu acide	177
Figure V-30 : Concentrations de la somme des monoterpènes mesurées par les différents instruments à 0 et 40 ppb d'ozone.	178
Figure V-31 : Chromatogramme MS des monoterpènes injectés dans la chambre (avant injection d'ozone).....	180
Figure V-32 : Concentrations des 11 monoterpènes avec 0 et 40 ppb d'ozone	180
Figure V-33 : Evolution de la concentration en limonène lors de l'injection des terpènes supplémentaires (sans limonène) dans la chambre HELIOS	181
Figure V-34 : Evolution de la concentration du β -caryophyllène avant et après injection de 40 ppb d'ozone	182
Figure V-35 : Concentrations moyennes de la somme des monoterpènes	183
Figure VI-1 : Profil journalier des principaux COV détectés en air intérieur. Les traits en pointillés avec marqueurs ouverts correspondent aux résultats sélectionnés par V1, et les traits avec marqueurs pleins aux résultats sélectionnés par V2	189
Figure VI-2 : Droites de corrélation des retraitements automatiques de V1 et V2 en fonction du retraitement manuel d'une journée de mesures extérieure (a et b) et intérieure (c et d). Chaque cercle correspond à la concentration moyenne du composé détecté pendant 24h et est classé par couleur selon sa famille. La ligne rouge correspond à la régression linéaire des données et la ligne noire à la corrélation 1:1.	190
Figure VI-3 : Chromatogrammes des monoterpènes injectés dans la chambre (α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène) détectés par deux GCs dont l'un est en configuration chauffée (GC 1) et l'autre non chauffée (GC 2).	192
Figure VI-4 : Pourcentages de β -pinène détectés par les GC 1 et 2 lorsque ces systèmes sont chauffés ou non	193
Figure VI-5 : Schéma du dispositif expérimental du test de l'effet de la température d'un tube sur la mesure des terpènes.....	193
Figure VI-6 : Chromatogramme de référence avec tube en inox à température ambiante.....	194
Figure VI-7 : Chromatogramme de référence avec tube en Téflon à température ambiante.	195
Figure VI-8 : Chromatogrammes des terpènes échantillonnés avec les lignes chauffées en inox (a), en Téflon (b) et en Sulfinert (c).....	197
Figure VI-9 : Evolution de la concentration expérimentale et théorique en limonène des GCs chauffés (bleu) et non chauffés (vert) avec l'écart relatif qui en résulte à 40 ppb	198
Figure VI-10 : Ecart relatif maximum entre les concentrations expérimentale et théorique à 40 ppb d'O ₃ du GC 1 et du GC 2 lorsque ceux-ci sont chauffés ou non.	199

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Proportions de gaz à effet de serre provenant de l'activité humaine [9,10]	28
Tableau I-2 : Concentrations et temps de vie moyens des principaux oxydants atmosphériques	29
Tableau I-3 : Familles de COVA principales et leurs sources d'émissions	33
Tableau I-4 : Emissions des terpènes classés par nombre d'unité n	33
Tableau I-5 : Temps de vie de terpénoïdes vis-à-vis des radicaux OH et NO ₃ et de l'ozone	36
Tableau I-6 : Méthodes analytiques pour la mesure de COV dans l'air ambiant	44
Tableau I-7 : Exemples de phases d'adsorbants existantes avec le type de composés qu'elles retiennent (Tiré et adapté de Dettmer et Engewald 2002 [172])	49
Tableau I-8 : Campagnes d'analyses de terrain dans différents environnements avec les composés détectés, leurs concentrations et le type d'instruments déployés	51
Tableau I-9 : Chambres de simulation atmosphériques à source d'irradiation naturelle	54
Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du TD-GC(C2C6)-FID	62
Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du TD-GC(C6C16)-FID	67
Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du spectromètre de masse	70
Tableau II-4 : Liste des ions sélectionnés pour la méthode MID du C ₂ -C ₆	72
Tableau II-5 : Calculs des concentrations attendues des tubes à perméation à 40 °C	81
Tableau II-6 : Débits des cylindres et de dilution pour obtenir des concentrations	83
Tableau III-1 : Fréquences d'étalonnages recommandées par ACTRIS	88
Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des différents critères et spécifications pour la validation des mesures de COV dans l'air ambiant	90
Tableau III-3 : Résultats globaux des tests de performances issus de la norme HJ 1010-2018 pour les NMHCs tirés de la norme et pour les composés supplémentaires sélectionnés.	97
Tableau III-4 : Concentrations obtenues à partir de standards de monoterpènes liquides (dilués dans le méthanol) et générées avec le LCU et calculs des écarts relatifs	98
Tableau III-5 : Valeurs des paramètres C_Gap et %_Gap définies dans l'algorithme V1	100
Tableau III-6 : Exemples de résultats pour quatre COV quantifiés à 4 ppb en utilisant la détection FID et MS puis les algorithmes V1, V1 opti et V2	103
Tableau IV-1 : Instruments déployés à la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet	112
Tableau IV-2 : Concentrations moyennes et RSD étalonnages internes durant la campagne	114
Tableau IV-3 : Concentrations en BTEX attendues et détectées lors du test du manifold, ainsi que les écarts relatifs résultants	116
Tableau IV-4 : Concentrations moyennes, minimums et maximums (en ppb) des COV détectés au-dessus de la canopée par le TD-GC-FID/MS	126
Tableau IV-5 : Conditions d'étalonnages appareils de mesures de COV du site de Rambouillet	133
Tableau V-1 : Volumes des pièces et des tubes du montage expérimental	151
Tableau V-2 : concentrations théoriques des composés interférents	153
Tableau V-3 : Concentrations en interférents dans les cylindres calculées à partir des signaux mesurés par le PTR	154
Tableau V-4 : Liste des laboratoires et instruments déployés pendant la campagne HECTIC	156
Tableau V-5 : Conditions analytiques des instruments	157
Tableau V-6 : Ecart aux valeurs attendues pour la somme des monoterpènes et l'isoprène, avec étalonnage préalable à la campagne de chaque instrument et étalonnage avec le cylindre NPL injecté pendant la campagne. Les écart-types des PTRs et des GCs sont également présentés.	160
Tableau V-7 : Paramètres appliqués aux différents PTRs pouvant influencer les intensités des monoterpènes	162
Tableau V-8 : Ecart aux valeurs attendues des 4 monoterpènes	164

Tableau V-9 : Concentrations BTEX dans la bouteille et concentrations attendues après dilution.....	166
Tableau V-10 : Ecart aux valeurs attendues du benzène, toluène et des C8 aromatiques lors des injections des cylindres BTEX et NPL	168
Tableau V-11 : Constantes de vitesse de réaction des monoterpènes avec l'ozone	172
Tableau V-12 : Conditions d'échantillonnage des différents GCs	175
Tableau V-13 : Concentrations en interférents mesurées avec chaque PTR et pourcentage d'interférence calculé à partir de la concentration injectée	176
Tableau V-14 : Concentrations en terpènes injectés dans HELIOS.....	178
Tableau V-15 : Constantes de vitesses de réaction des monoterpènes et du β -caryophyllène avec l'ozone étudiés et temps de vie calculé pour 40 ppb d'O ₃	179
Tableau V-16 : Incertitudes des instruments calculées sur toute la campagne à partir des résultats de chaque équipe	183
Tableau VI-1 : Pourcentages de terpènes détectés à différentes températures de tube en inox, par rapport à la référence (T _{ambiant})	194
Tableau VI-2 : Pourcentages de terpènes détectés à différentes températures de tube en Téflon, par rapport à la référence (T _{ambiant})	195

Liste des abréviations

ACROSS	<i>Atmospheric ChemistRy Of the Suburban ForeSt</i> (Chimie atmosphérique de la forêt périurbaine)
ACTRIS	<i>Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure</i>
AEE	Agence Européenne pour l'Environnement
amu	<i>atomic mass unit</i> (Unité de masse atomique)
ANRT	Association Nationale de la Recherche et de la Technologie
AOS	Aérosols Organiques Secondaires
Ar	argon
BS	<i>Base Sensitivity</i> (Sensibilité de base)
BTEX	benzène, toluène, éthyl-benzène, <i>m&p</i> -xylène, <i>o</i> -xylène
CEAM	<i>Centro de Estudio Ambientales del Mediterráneo</i> (Centre d'étude ambiantes de la méditerranée)
C_Gap	<i>Concentration gap</i> (écart de concentration)
CH ₄	méthane
(CH ₃) ₂ S	sulfure de méthyle
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique
Cl	chlore
Cl ₂	dichlore
CMR	Cancérogène Mutagène et Reprotoxique
CNRM	Centre National de Recherches Météorologiques
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CO	monoxyde de carbone
CO ₂	dioxyde de carbone
COsV	Composé Organique semi-Volatil
COtV	Composé Organique très Volatil
COV	Composé Organique Volatil
COVA	Composé Organique Volatil Anthropique
COVB	Composé Organique Volatil Biogénique
COVO	Composé Organique Volatil Oxygéné
CS ₂	sulfure de carbone
DOAS	<i>Differential Optical Absorption Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'absorption optique différentielle)
DNPH	2,4-dinitrophénylhydrazine
ECD	<i>Electron Capture Detector</i> (Détecteur à capture d'électrons)
ECN	<i>Effective Carbon Number</i> (Nombre de carbones effectifs)
EPOC	Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux
ERP	Etablissement Recevant du Public
FEP	<i>fluorinated ethylene propylene</i> (éthylène-propylène fluoré)
FID	<i>Flame Ionisation Detector</i> (Détecteur à ionisation de flamme)
GC	<i>Gas Chromatograph</i> (Chromatographe gazeux)
GCU	<i>Gas Calibration Unit</i> (Unité d'étalonnage gazeux)
GES	Gaz à Effet de Serre
H ₂	dihydrogène
He	hélium
HECTIC	<i>HElios Chamber Terpenes Instrumental Comparison</i> (Comparaison instrumentale des terpènes dans la chambre HELIOS)
HNO ₃	acide nitrique
H ₃ O ⁺	Ion hydronium
HO ₂	Radical hydroperoxyde

HOCl	acide hypochloreux
HONO	acide nitreux
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Chromatographie liquide à haute performance)
HR	Humidité Relative
H ₂ S	sulfure d'hydrogène
H ₂ SO ₄	acide sulfurique
ICARE	Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement
IMT NE	Institut Mines Télécom Nord Europe
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des riSques
INRAE	Institut National de la Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Union internationale de la chimie pure et appliquée)
LaMP	Laboratoire de Météorologie Physique
LCU	<i>Liquid Calibration Unit</i> (Unité d'étalonnage liquide)
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LPC2E	Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
MACR	méthacroléine
MBO	2-méthyl-3-butène-2-ol
MDL	<i>Method Detection Limit</i> (limite de détection de la méthode)
MEK	<i>methyl ethyl ketone</i> (méthyléthylcétone)
MFC	<i>Mass Flow Controller</i> (Contrôleur de débit massique)
MID	<i>Multiple Ion Detection</i> (détection d'ions multiples)
MOPGA	<i>Make Our Planet Great Again</i> (Rendre notre planète formidable à nouveau)
MPIC	<i>Max Planck Institute for Chemistry</i> (Institut Max Planck de chimie)
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de masse)
MT	Monoterpène
MTBE	<i>methyl tert-butyl ether</i> (methyl <i>tert</i> -butyl éther)
MVK	<i>methyl vinyl ketone</i> (méthyl vinyl cétone)
m/z	Rapport de masse/charge
N ₂	diazote
NH ₃	ammoniac
NMHC	<i>Non Methane HydroCarbons</i> (Hydrocarbures non méthaniques)
NO	monoxyde d'azote
N ₂ O	protoxyde d'azote
NO ₂	dioxyde d'azote
NO ₃	Radical nitrate
NO _x	<i>nitrogene oxydes</i> (oxydes d'azote)
NPL	<i>National Physical Laboratory</i> (Laboratoire Physique National)
O ₂	dioxygène
O ₃	ozone
OH	Radical hydroxyle
OP-FTIR	<i>Open Path - Fourier Transformed InfraRed</i> (Infrarouge à transformée de Fourier à faisceau ouvert)
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAN	Péroxyacétyl nitrate
PC2A	PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
PEEK	<i>polyetheretherketone</i> (polyétheréthercétone)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> (Membrane échangeuse de proton)
PFA	<i>perfluoroalkoxy Teflon®</i> (Téflon® perfluoroalkoxy)

PID	<i>Photo-Ionization Detector</i> (Détecteur à photo-ionisation)
PLOT	<i>Porous-Layer Open Tubular</i> (Tube ouvert aux couches poreuses)
PM	<i>Particulate Matter</i> (particules)
ppb	<i>part per billion</i> (partie par milliard) = nmol.mol ⁻¹ . Dans ce manuscrit, les ppb sont en volume (ppbv)
ppm	<i>part per million</i> (partie par million) = μmol.mol ⁻¹ . Dans ce manuscrit, les ppm sont en volume (ppmv)
ppt	<i>part per trillion</i> (partie par billion) = pmol.mol ⁻¹ . Dans ce manuscrit, les ppt sont en volume (pptv)
POZ	<i>Primary Ozonide</i> (Molozonure primaire)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PTR-ToF-MS	<i>Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometry</i> (Spectromètre de masse – Temps de vols - à réaction de transfert de protons)
RF	<i>Response Factor</i> (Facteur de réponse)
RO ₂	Radical peroxy
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> (Ecart relatif standard)
SAFIRE	Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement
SEM	<i>Secondary Electron Multiplier</i> (Multiplicateur d'électrons secondaires)
S/N	<i>Signal-to-Noise</i> (signal sur bruit)
SO ₂	dioxyde de soufre
SPF	Santé Publique France
SRI-MS	<i>Selective Reaction Ion Mass Spectrometry</i> (spectrométrie de masse avec ion réactif sélectif)
STE	<i>Stratosphere-Troposphere Exchange</i> (échange stratosphère-troposphère)
TCD	<i>Thermic Conductivity Detector</i> (Détecteur à conductivité thermique)
TD	<i>Thermo-Desorption</i> (Désorption Thermique)
TIC	<i>Total Ion Current</i> (Courant d'ion total)
TMB	triméthylbenzène
ToF-CIMS	<i>Time of Flight Chemical Ionization Mass Spectrometry</i> (Spectrométrie de masse à ionisation chimique et temps de vol)
UPR	Unité Propre de Recherche
US EPA	<i>United State Environmental Protection Agency</i> (Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis)
UTC	<i>Coordinated Universal Time</i> (Temps Universel Coordonné)
UV	UltraViolet
V1	1 ^{ère} version de l'algorithme de comparaison
V1 opti	Version optimisée de la première version de l'algorithme de comparaison
V2	2 ^{ème} version de l'algorithme de comparaison
WCOT	<i>Wall-Coated Open Tubular</i> (Tube ouvert recouvert aux parois)
%_Gap	<i>Percent Gap</i> (écart en pourcent)

Introduction

Depuis quelques années, nous constatons les premières répercussions du dérèglement climatique. L'augmentation des températures de la surface terrestre de 1,1 °C depuis le début du 20^{ème} siècle, l'élévation du niveau des océans, les manifestations exacerbées de phénomènes météorologiques extrêmes sont autant de conséquences observées par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) dans leur dernier rapport (2023). Le rôle de l'activité humaine sur les émissions des gaz à effet de serre (GES), en majorité responsables de ce réchauffement planétaire, n'est plus à prouver. Malgré cela, ces émissions ne cessent d'augmenter à l'échelle mondiale, rendant la réduction de la pollution atmosphérique un des défis majeurs de notre siècle, d'autant plus que celle-ci a un effet néfaste sur la santé humaine. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air, tant intérieure qu'extérieure, serait responsable d'environ 7 millions de décès prématurés chaque année dans le monde, dus à des maladies respiratoires, pulmonaires ou d'origines cancéreuses. Malgré les efforts actuels pour améliorer la qualité de l'air et réduire les émissions de gaz ayant un impact sur le changement climatique, la pollution atmosphérique demeure un problème complexe et majeur. Cette thématique est encore aujourd'hui largement étudiée par les scientifiques qui cherchent à améliorer la compréhension des phénomènes relatifs aux différents composants de l'atmosphère, notamment par le biais de campagnes de terrain, d'études en laboratoire et d'élaborations de modèles. Parmi ces composants, les gaz réactifs présents à l'état de trace participent grandement aux modifications des propriétés physico-chimiques de l'atmosphère.

On y retrouve la famille des Composés Organiques Volatils (COV) qui peuvent être émis par milliers, à des concentrations de quelques ppt (pmol.mol^{-1}) à une dizaine de ppb (nmol.mol^{-1}) dans l'atmosphère. Il en existe deux types : les COV primaires (émis directement depuis leurs sources dans l'atmosphère), et secondaires (résultant de réactions chimiques des COV primaires). Deux sources sont associées à l'émission de COV dans l'air ambiant : anthropique et biogénique. La première est associée à l'Homme et peut provenir de différents secteurs d'activités tels que le transport routier, les procédés industriels, les rejets de solvants, la combustion ou l'agriculture. La seconde source comprend les COV émis dans l'atmosphère via un processus naturel. A l'échelle mondiale, cette source est largement majoritaire par rapport aux émissions anthropiques.

Une fois dans l'atmosphère, ces molécules organiques réagissent rapidement avec des oxydants et contribuent notamment, à la formation de gaz à effet de serre et à la formation de particules organiques, appelées Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Les études du devenir de ces molécules, et des conséquences sur la composition et les propriétés de l'atmosphère, sont indispensables pour en améliorer la compréhension. Elles nécessitent néanmoins des méthodes de mesures fiables et assez sensibles pour détecter ces gaz à l'état de traces. Il existe diverses techniques avec des sensibilités différentes pour mesurer les COV dans l'air. Deux d'entre elles sont privilégiées pour les études en laboratoire et sur le terrain. Il s'agit de la spectrométrie de masse à temps de vol par réaction de transfert de protons (PTR-ToF-MS) et de la chromatographie gazeuse avec désorption thermique (TD-GC). Pour cette dernière, deux détecteurs sont majoritairement utilisés : le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le spectromètre de masse (MS). Il existe deux types de TD-GC. Certains instruments analysent l'air prélevé dans des tubes d'adsorbants ou des canisters. Leurs analyses sont

dites « hors ligne ». D'autres, échantillonnent et analysent l'air en quasi-continu. On dit qu'ils sont « en ligne ».

L'objectif de cette thèse est d'optimiser et d'évaluer les performances d'un TD-GC en ligne avec une double détection FID et MS. Cet appareil est conçu pour la mesure des COV contenant de 2 à 16 atomes de carbone. Compte tenu du très grand nombre de molécules pouvant être détectées avec ce type d'instruments, les données sont généralement retraitées manuellement. Ce procédé est cependant très chronophage et peut conduire à des erreurs importantes. C'est d'autant plus le cas avec cet analyseur qui possède deux détecteurs en parallèle. Un des axes a été d'automatiser le traitement des données, afin d'augmenter la fiabilité du système et de gagner du temps. Par ailleurs, nous avons déployé cet instrument lors d'une campagne de mesures d'envergure nommée ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt*) pour étudier les COV d'origine anthropique et biogénique dans la forêt de Rambouillet. Cette campagne a été l'occasion de mettre en application l'appareil et les méthodes de retraitement. Les résultats obtenus ont permis de dégager un dernier axe qui a consisté en une inter-comparaison de différents instruments en laboratoire dans le but de définir quelques bonnes pratiques de mesures des terpènes dans l'air ambiant. Les conditions en laboratoire permettent en effet d'isoler des paramètres afin de tenter de comprendre certains phénomènes observés lors de la première campagne.

Ce projet a été financé par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) via le contrat CIFRE #2020/1563, et est le résultat d'une collaboration entre l'équipe Atmosphère et Environnement de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE) du CNRS d'Orléans et l'entreprise Chromatotec®.

L'équipe Atmosphère et Environnement d'ICARE dispose de plusieurs plateformes expérimentales complémentaires dédiées à trois activités centrales : (1) les études des processus d'oxydation et de photolyse au niveau microscopique avec de petits réacteurs ; (2) le suivi des polluants atmosphériques en air ambiant ; (3) les études des processus de chimie atmosphérique dans des conditions réalistes et contrôlées avec des chambres de simulation. Cette équipe possède notamment la plus grande chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle en France : HELIOS.

Chromatotec® est une société privée dont l'activité est de développer, de fabriquer et de commercialiser diverses solutions analytiques principalement pour l'analyse des gaz. Elle développe notamment de nombreux chromatographes gazeux destinés à l'analyse de gaz traces tels que les COV.

Pour atteindre les objectifs de cette thèse, ce travail se divise en six chapitres.

Le premier introduit le manuscrit par une étude bibliographique du contexte atmosphérique, avec un focus sur les composés organiques volatils, et de l'état de l'art des méthodes d'analyses des COV dans l'air. Le fonctionnement de la chromatographie gazeuse avec désorption thermique y sera également présenté. La dernière partie sera quant à elle dédiée à l'étude des COV sur le terrain et en chambre de simulation atmosphérique.

Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale qui permet de présenter le fonctionnement de chaque module qui compose le TD-GC-FID/MS, ainsi que les méthodes utilisées pour l'étalonner.

Les études de performances de l'instrument sont présentées dans le chapitre III. Un état des lieux des différentes méthodes existantes d'analyse de COV dans l'air (normes,

recommandations,...) a d'abord été fait afin de retenir la plus adaptée à l'instrument. Ensuite, à partir de la méthode sélectionnée, les tests de validation contenant des critères tels que les linéarités, répétabilités, exactitudes et limites de détection de plus de 80 COV, sont présentés. Le développement d'un programme de traitement de données automatique vient terminer cette partie de préparation de l'instrument pour les campagnes. Il s'agit de tester trois algorithmes conçus pour sélectionner automatiquement un résultat entre la donnée provenant du FID ou celle du MS.

Le chapitre IV est dédié aux mesures du TD-GC-FID/MS réalisées lors de la campagne ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt*) sur le site de la forêt de Rambouillet. Cette campagne a tout d'abord permis de tester les algorithmes en condition de terrain. Puis, les mesures ont été mises en parallèle avec les conditions météorologiques, les concentrations en oxydants et les mesures de COV des autres équipes participantes. Cette dernière comparaison a montré des écarts importants lors de la mesure des terpènes avec les PTR-ToF-MS et les TD-GC ce qui a motivé l'organisation d'une campagne d'inter-comparaison de ces deux familles d'instruments en laboratoire.

Cette campagne a été organisée par ICARE dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS et fait l'objet du chapitre V. La préparation et le déroulement de la campagne HECTIC (*HElios Chamber Instrumental Comparison*) y sont décrits. Différentes expériences (étalonnages, influence de l'humidité, de l'ozone, de composés interférents,...) ont été réalisées pour investiguer les causes potentielles des écarts observés à Rambouillet. Les résultats ont permis d'identifier des points d'amélioration pour pouvoir établir les bonnes pratiques de mesures des terpènes dans l'air ambiant avec ces deux instruments.

Le chapitre VI introduit les différentes optimisations ayant été apportées au TD-GC-FID/MS à partir des résultats des deux campagnes. Ce chapitre présente également quelques améliorations à envisager pour poursuivre le processus de fiabilisation des mesures.

Une conclusion générale vient clôturer ce manuscrit et ouvrir sur quelques perspectives.

Chapitre I

Table des matières

I.1 L'atmosphère.....	26
I.1.1 Structure de l'atmosphère.....	26
I.1.2 Composition de l'atmosphère	27
I.1.3 Impact de l'activité humaine sur la composition de l'atmosphère	29
I.2 Les Composés Organiques Volatils (COV)	30
I.2.1 Sources.....	31
I.2.2 Le devenir des COV dans la troposphère.....	36
I.2.3 Règlementations des COV dans l'air	42
I.3 Analyse des COV dans l'air.....	43
I.3.1 Etat de l'art des méthodes d'analyse des COV	44
I.3.2 Chromatographie en phase gazeuse par désorption thermique en ligne.....	46
I.4 Etudes des COV lors de campagnes de terrain et en chambre de simulation atmosphérique	50
I.4.1 Campagnes de mesures des COV sur le terrain	50
I.4.2 Etudes des COV en chambre de simulation atmosphérique	54
I.5 Objectifs de ce travail	55

Chapitre I. Contexte atmosphérique et état de l'art des méthodes analytiques

I.1 L'atmosphère

I.1.1 Structure de l'atmosphère

Dans l'antiquité, les grecs attribuaient à notre monde quatre couches successives : la terre (les continents), l'eau (les océans), l'air (l'atmosphère) et le feu (la couche externe). Aujourd'hui, l'atmosphère, dont l'étymologie provient du grec ; « *atmos* », (vapeur), et « *sphaira* » (sphère), est définie par la couche de gaz qui entoure notre planète. En réalité, cette atmosphère n'est pas homogène mais est elle-même divisée en plusieurs strates distinctes : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère (Figure I-1).

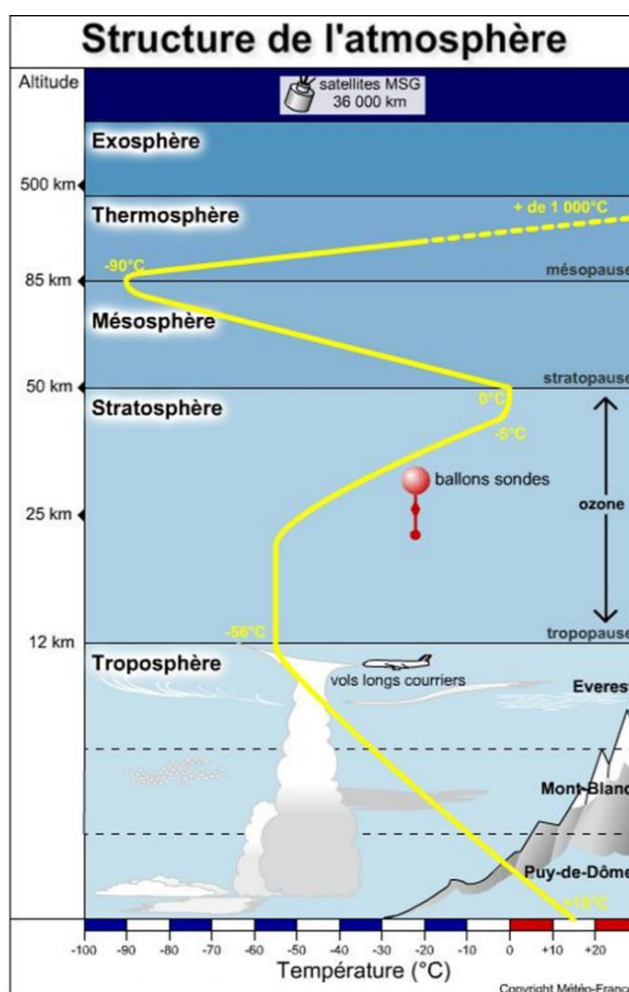


Figure I-1 : Couches et profils de température (°C) dans l'atmosphère
(Source : <https://météofrance.com/>)

La première couche, appelée troposphère s'étend de 0 km (au niveau de la mer) jusqu'à 12 km en moyenne (entre 10 et 15 km selon la latitude et la période de l'année). Il s'agit de la couche dans laquelle nous vivons. Malgré sa faible proportion (en hauteur) dans l'atmosphère, en comparaison avec les autres couches, elle contient 80 % de la masse atmosphérique. En

raison de la variabilité de l'humidité relative, la majorité des phénomènes météorologiques interviennent dans cette zone. La chimie atmosphérique y est également très présente [1,2]. Par ailleurs, la température y décroît avec l'augmentation de l'altitude de façon quasi-linéaire, jusqu'à atteindre la limite entre la troposphère et la stratosphère, appelée tropopause [3].

La stratosphère correspond à la seconde couche de l'atmosphère et est comprise entre 12 et 50 km. A cet endroit, la température se stabilise sur quelques kilomètres avant d'augmenter. Cette inversion de gradient limite les échanges chimiques avec la troposphère. Dans cette strate se trouve la couche d'ozone absorbant la majorité des rayons ultraviolets à haute énergie, nocifs pour les êtres vivants. La présence de la couche d'ozone explique cette inversion de gradient et l'augmentation de la température dans la stratosphère [3]. Compte tenu des conditions ambiantes dans cette couche (air plus sec et rayons UV solaires plus énergétiques) la chimie stratosphérique est différente de celle de la troposphère [4]. Celle-ci ne sera pas développée dans le cadre de cette étude.

A la suite de la stratosphère se trouve la mésosphère (entre 50 et 85 km) où le gradient de température diminue de nouveau jusqu'à -80 °C. Enfin, la thermosphère puis l'exosphère séparent progressivement l'atmosphère de l'espace [3].

I.1.2 Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est en majorité composée de gaz relativement inertes tels que le diazote (N_2), le dioxygène (O_2), l'argon (Ar) et le dioxyde de carbone (CO_2). Ces espèces représentent plus de 99,99 % de la composition chimique de l'air ambiant. Ce sont pourtant les 0,01 % restants qui sont en majorité responsables des processus de chimie atmosphérique. Ce très faible pourcentage comprend lui-même différentes familles d'espèces tels que, des gaz rares, de la vapeur d'eau, des particules, ainsi que de très faibles quantités de composés gazeux.

Gaz à effet de serre

L'effet de serre atmosphérique est défini par l'IUPAC [5] comme « l'effet de chauffage produit par l'absorption infrarouge de certains gaz (CO_2 , méthane (CH_4), ozone (O_3),...) réduisant la transmission du rayonnement de grande longueur d'onde de la terre vers l'espace, mais permettant la transmission du rayonnement de petite longueur d'onde du soleil vers la terre ». La Figure I-2 montre un schéma explicatif de ce phénomène.

Cet effet a été décrit pour la première fois il y a près de 200 ans par Joseph Fourier dans son ouvrage « *Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires* » [6]. Sans effet de serre, la terre rayonnerait comme un corps noir et sa température serait donc très inférieure à 0 °C.

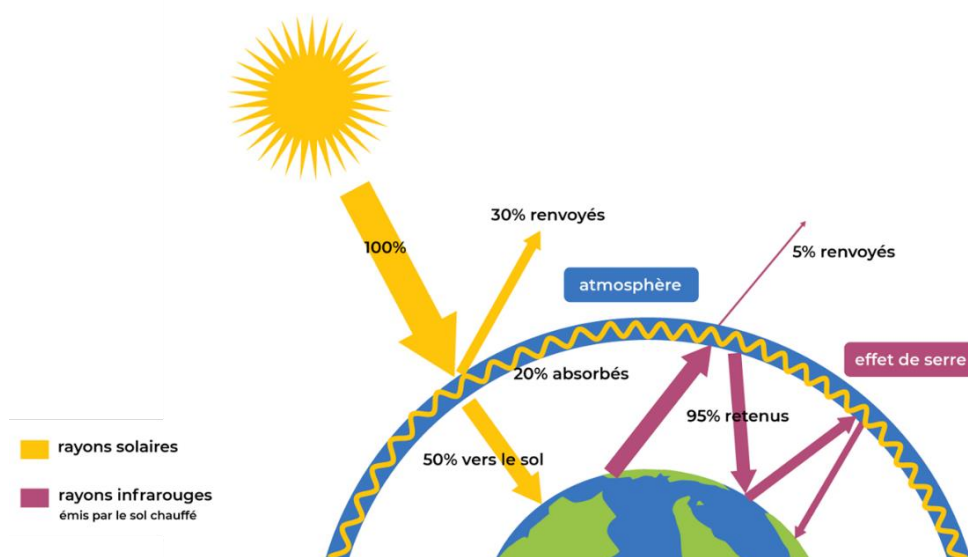


Figure I-2 : Schéma de l'effet de serre atmosphérique sur la terre
(source : <https://www.eaufrance.fr/>)

A l'échelle globale, les gaz à effet de serre (GES) réunissent en majorité de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. En revanche, une proportion non négligeable de GES est émise et formée avec l'influence de l'activité humaine dans l'atmosphère [7]. Ces gaz et leurs proportions sont présentés dans le Tableau I-1. Parmi les gaz à effet de serre les plus importants, figure également l'ozone troposphérique (issu de réactions atmosphériques) [8].

Tableau I-1 : Proportions de gaz à effet de serre provenant de l'activité humaine [9,10]

	Pourcentage GES	Concentrations
CO₂	75 %	~400 ppm
CH₄	18 %	1850 ppb
Protoxyde d'azote (N₂O)	4 %	333 ppb
Halocarbones	3 %	1,075 ppb

L'émission et l'accumulation de GES provenant de l'activité humaine ne cessent d'accroître et induisent un forçage radiatif responsable du réchauffement climatique terrestre.

Gaz réactifs

Les gaz réactifs sont des espèces émises dans l'atmosphère pouvant être des dérivés carbonés (monoxyde de carbone (CO), des composés organiques volatils (COV) (hydrocarbonés, oxygénés ou halogénés,...), des composés azotés (oxydes d'azote (NO_x), ammoniac (NH₃),...), soufrés (dioxyde de soufre (SO₂), sulfure d'hydrogène (H₂S), sulfure de carbone (CS₂), sulfure de méthyl ((CH₃)₂S),...).

Ces gaz sont dits « réactifs » car ils sont oxydés dans l'atmosphère, avec des durées de vie comprises entre quelques secondes et plusieurs années. Ces composés ont un rôle crucial lors des études de chimie atmosphérique car les résultats de leurs réactions ont un impact direct ou indirect sur l'évolution du climat, sur la santé humaine et sur les écosystèmes [11]. Ainsi, les oxydes d'azote et les composés carbonés contribuent à la formation de l'ozone troposphérique, tandis que les composés soufrés et azotés auront tendance à produire des acides (principalement H₂SO₄ et HNO₃) responsables de l'acidification de l'air, des précipitations et des océans.

Ces espèces peuvent être émises à l'état de traces dans l'air directement ou être produites par réaction chimique/photochimique. On identifie généralement deux sources distinctes : naturelles ou anthropiques (c'est-à-dire provenant de l'activité humaine).

Oxydants

Les oxydants sont retrouvés dans l'atmosphère sous deux formes ; les molécules et atomes (ozone, Cl,...), et les radicaux libres (OH, HO₂, RO₂, NO₃...). En raison de leur très grande réactivité, ces composés sont théoriquement consommés aussi rapidement qu'ils ne sont formés [3]. Les concentrations et temps de vies moyens des trois plus importants sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Concentrations et temps de vie moyens des principaux oxydants atmosphériques

	Concentration	Temps de vie atmosphérique
OH	0,04 ppt ($1 \cdot 10^6$ molécule.cm ⁻³) le jour [3]	≈ 0,01 s [3]
O ₃	35 - 50 ppb dans l'hémisphère nord [12]	20 - 70 jours [13]
NO ₃ (nocturne)	20 ppt ($5 \cdot 10^8$ molécule.cm ⁻³) Moyenne de 12h la nuit [14]	Quelques secondes à plusieurs heures [15]

Certains de ces composés comme les radicaux OH, sont formés à partir de la transformation photochimique d'espèces ayant interagit avec les rayons ultraviolets (UV) du soleil. En effet, malgré l'absorption de la majorité des rayons UV-C (100 - 280 nm) et UV-B (280 - 315 nm), 95 % des UV-A (315 - 400 nm) et 5 % d'UV-B (5 %) sont tout de même transmis dans la troposphère [16]. Ces espèces oxydent ensuite les gaz réactifs dans l'atmosphère.

I.1.3 Impact de l'activité humaine sur la composition de l'atmosphère

La pollution atmosphérique est une notion décrite dès l'antiquité. En -500 av. J.-C., le philosophe Lao Tseu écrivait sur l'impact négatif de l'activité humaine sur son environnement. Dès lors, l'Homme a mis en place des mesures pour améliorer la qualité de l'air dans les villes (régulations des émissions, de l'usage du charbon,...). Après la révolution industrielle, l'évolution des épisodes de pollutions est croissante, en particulier en Grande-Bretagne [17]. Dans les années 1950, les brouillards de Londres (plusieurs milliers de morts) [18] et de Los Angeles [19] ont permis d'améliorer la compréhension des processus physico-chimiques en jeu. Il faudra donc attendre ces deux événements pour que de réelles réglementations soient mises en place pour améliorer la qualité de l'air [20].

Aujourd'hui encore, les émissions de GES ne cessent d'augmenter et ont montré un impact direct avec le réchauffement climatique, comme l'indique la Figure I-3, issue du dernier rapport de l'IPCC, (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) [21].

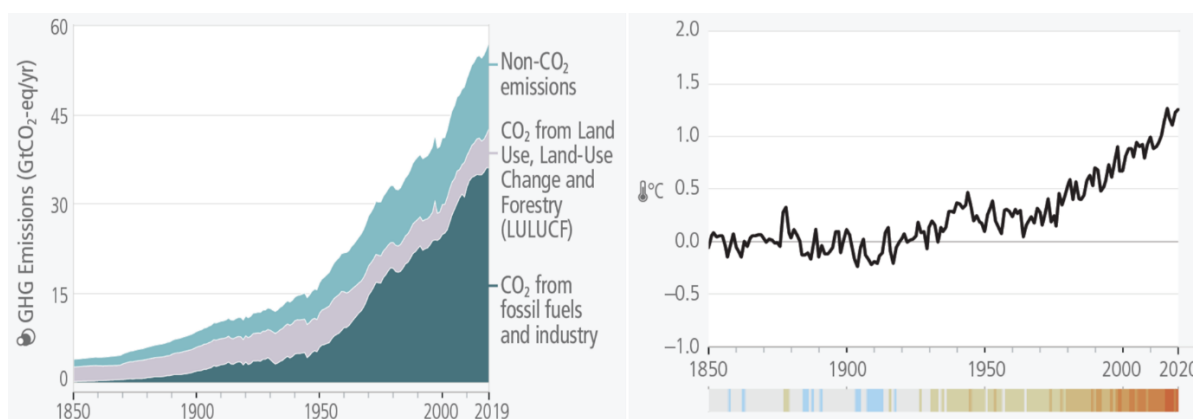


Figure I-3 : Evolution des émissions globales de gaz à effet de serre (à gauche) et de la variation de température terrestre (à droite) entre 1850 et 2019 (Source : IPCC, 2023 [21])

En outre, d'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [22], la pollution de l'air ambiant et domestique serait responsable de près de 7 millions de décès prématurés par an dans le monde, causant des maladies respiratoires, cardiovasculaires, pulmonaires ainsi que divers cancers. D'après l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) [23], la pollution de l'air serait aujourd'hui le plus grand risque environnemental pour la santé en Europe, avec une estimation en 2023 de plus de 250 000 décès prématurés. Santé publique France (SPF) en estime quand-à-elle environ 40 000 chaque année en France, diminuant l'espérance de vie de plusieurs mois [24].

Les conséquences humaines et environnementales n'étant plus à démontrer, il est désormais primordial de poursuivre les recherches, notamment sur le suivi des émissions et de la formation des gaz traces et des particules, et sur leur devenir dans l'atmosphère, afin d'améliorer la compréhension des nombreux phénomènes atmosphériques. Pour cela, les mesures réalisées en laboratoire et sur le terrain ont besoin d'être fiabilisées pour assurer une bonne interprétation du potentiel de ces espèces à affecter les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère et, de fait, le devenir de notre environnement.

La chimie atmosphérique peut donc être définie comme la manière dont une molécule introduite dans l'atmosphère est modifiée par son milieu oxydant ou par photochimie, et comment cela va affecter la composition et les propriétés de cette même atmosphère [25].

I.2 Les Composés Organiques Volatils (COV)

Des milliers de composés organiques peuvent être détectés dans l'air ambiant. Parmi eux, les COV correspondent aux composés émis à des concentrations de quelques ppt (pmol.mol^{-1}) à une dizaine de ppb (nmol.mol^{-1}). Sont ainsi exclus les trois plus abondants, le CO_2 (~ 370 ppm ou $\mu\text{mol.mol}^{-1}$), le CH_4 ($\sim 1,8$ ppm) et le CO ($\sim 0,15$ ppm) [26] qui sont également nettement moins réactifs.

D'après l'article R224-48 du code de l'environnement français [27] en vigueur depuis 2010, les composés organiques volatils sont définis comme étant « *Tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C* ». Ces composés sont majoritairement retrouvés en phase gazeuse aux conditions ambiantes de température et de pression en raison de leur pression de vapeur

saturante élevée (> 10 Pa à 25 °C). On retrouve plusieurs classes de COV qui sont classés par la norme NF ISO 16000-6 [28] comme suit :

- Les composés organiques très volatils (COTV) : avec un point d'ébullition compris entre 0 °C et $75 \pm 25\text{ °C}$,
- Les composés organiques volatils (COV) : avec un point d'ébullition compris entre $75 \pm 25\text{ °C}$ et $250 \pm 10\text{ °C}$,
- Les composés organiques semi-volatils (COsV) : avec un point d'ébullition compris entre $250 \pm 10\text{ °C}$ et $390 \pm 10\text{ °C}$.

Les COV peuvent appartenir à différentes familles de molécules dont le point commun est la présence d'au moins un atome de carbone.

I.2.1 Sources

On peut distinguer les composés organiques volatils en deux types : les COV primaires et secondaires. Les premiers sont issus d'une émission directe dans l'atmosphère, tandis que les COV secondaires résultent de réactions chimiques dans l'atmosphère des COV primaires. Ces réactions chimiques correspondent majoritairement à des phénomènes d'oxydation menant généralement à la formation de composés oxygénés [29]. Deux sources sont identifiées pour l'émission des COV dans l'atmosphère.

Sources anthropiques

On retrouve tout d'abord les molécules de sources anthropiques, c'est-à-dire, résultant de l'activité humaine. Les émissions de composés organiques volatils anthropiques (COVA) ont été estimées à l'échelle mondiale à $112,1$ Mt en 2015 [30]. En France elles ont été estimées en 2022 par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) à $1,125$ Mt [31]. Ces émissions peuvent provenir de différents secteurs d'activités dont les répartitions à l'échelle globale et en France sont présentées dans la Figure I-4. Il est montré dans le rapport du CITEPA que les émissions de COVA dans les domaines du transport routier, des procédés industriels et de la combustion résidentielle ont nettement diminué en France depuis les années 1990, ce qui explique la réduction des émissions observées en Figure I-5 à l'instar des Etats-Unis et de la Russie. Ceci s'explique par la mise en place de législations sur les émissions des véhicules, de l'utilisation de combustibles moins émetteurs de COV et de la délocalisation de nombreuses industries dans les régions en expansion tels que l'Afrique ou l'Asie. Il est en effet à noter que les émissions dans ces pays ont largement augmenté ces dernières décennies.

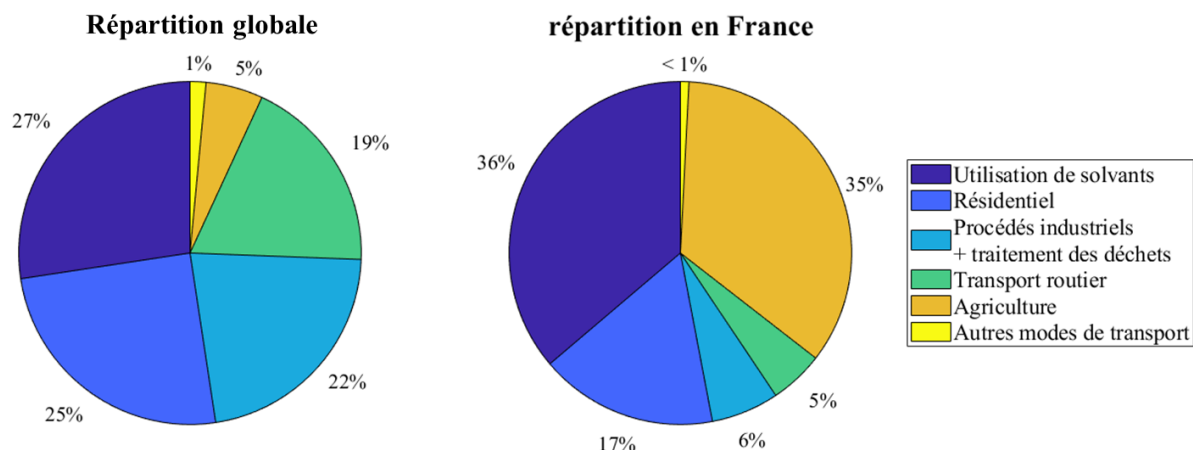


Figure I-4 : Répartition des émissions de COVA par secteur d'activité. A gauche, à l'échelle globale (données tirées de Huang et al. 2023 [30]). A droite, en France (données tirées du rapport du CITEPA 2023 [31])

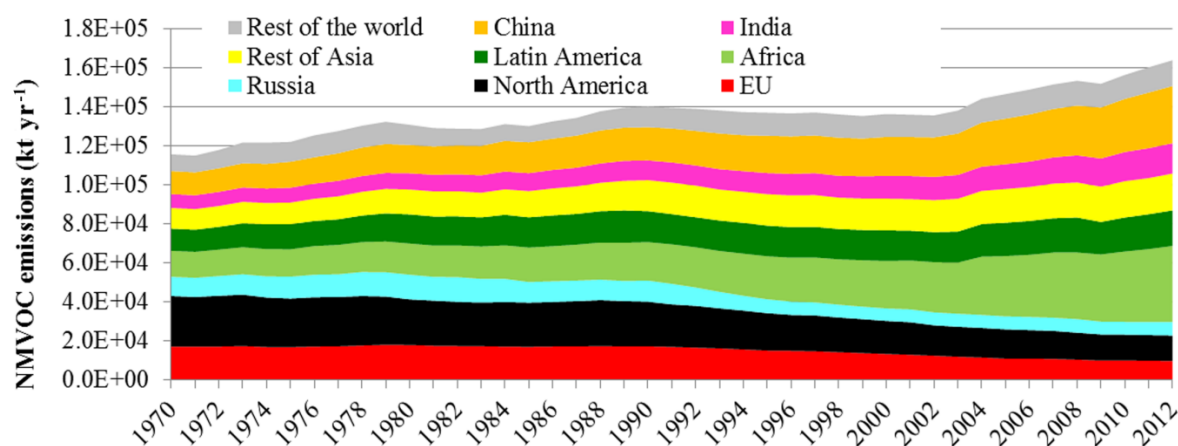


Figure I-5 : Tendances globales des émissions de COVA réparties par région du monde (Source : Huang et al. 2017 [32])

Parmi les familles de COVA majoritairement émises, on retrouve principalement des alcanes, des alcènes, des composés aromatiques, quelques composés organiques volatils oxygénés (COVO) ainsi que des composés halogénés (Tableau I-3).

En France, les composés anthropiques majoritairement émis en 2021 étaient des alcanes, des alcènes, des aromatiques, des alcools ainsi que des aldéhydes [31].

Tableau I-3 : Familles de COVA principales et leurs sources d'émissions

Famille	Formule générique	Exemples	Sources d'émission principales
alcanes	R—H	éthane, propane, cyclohexane,...	Pétrochimie, combustion de la biomasse, gaz d'échappement, solvant (> C6) ^{a,b}
alcènes	R ₁ C=CR ₂	éthène, propène,...	Procédés de combustion (gaz d'échappement, biomasse) ^c
Alcynes	RC≡CR	acétylène,...	Procédés de combustion (carburants, biocarburants, biomasse) ^d
Aromatiques	C ₆ R ₆ (cyclique)	benzène, toluène, xylènes,...	Gaz d'échappement, solvants ^b
COVO	RCOR	formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone,...	Conversion photochimique d'hydrocarbures, solvants ^{e,f}
Halogénés	R—X	chlorométhane, chloroforme,...	Réfrigérants, industries (papier, traitement des eaux) ^g

^aChen et al. (2001) [33]^bWatson et al. (2001) [34]^cBoynard et al. (2014) [35]^dAndreae et Merlet (2001) [36]^eLegreid et al. (2007) [37]^fOu et al. (2015) [38]^gTrudinger et al. (2004) [39]

Sources biogéniques

La seconde source de COV est d'origine biogénique, c'est-à-dire que les molécules sont libérées naturellement dans l'atmosphère. A l'échelle globale, ces concentrations sont près de 10 fois supérieures à celles des COVA [40], et sont estimées entre 750 et 1060 Tg(C).an⁻¹ par Messina et al. [41] et Sindelarova et al. [42]. Parmi les COVB majoritaires, on retrouve tout d'abord une famille particulière d'hydrocarbures appelée terpènes. Il s'agit d'une classe de molécules dérivées de l'isoprène ayant comme formule (C₅H₈)_n, avec n correspondant au nombre d'unité d'isoprène. Le Tableau I-4 montre ces terpènes classés par nombre de n.

Tableau I-4 : Emissions des terpènes classés par nombre d'unité n

Classe	Formule brute	Emissions (Tg.an ⁻¹)	exemples
hémiterpène n = 1	C ₅ H ₈	594 ± 34 ^a 465 ^b	isoprène
monoterpène n = 2	C ₁₀ H ₁₆	95 ± 3 ^a 107,5 ^b	α-pinène β-pinène 3-carène limonène
sesquiterpène n = 3	C ₁₅ H ₂₄	20 ± 1 ^a 24 ^b	β-caryophyllène α-farnesène α-humulène

^aSindelarova et al. [42]^bMessina et al. [41]

De nombreux autres gaz sont également émis par la végétation, comprenant des alcools (méthanol : 130 ± 4,00 Tg.an⁻¹), des carbonylés (acétone : 37 ± 1,0 Tg.an⁻¹, acétaldéhyde : 19 ± 1,0 Tg.an⁻¹) des alcènes (éthène : 18,1 ± 0,50 Tg.an⁻¹, propène : 15,0 ± 0,40 Tg.an⁻¹) et

des aromatiques (toluène : $1,5 \pm 0,1 \text{ Tg.an}^{-1}$) [42,43]. En France, la répartition des COVB est légèrement différente avec principalement des COVO ($247 - 411 \text{ Gg.an}^{-1}$) puis l'isoprène ($226 - 277 \text{ Gg.an}^{-1}$), les monoterpènes ($123 - 275 \text{ Gg.an}^{-1}$) et enfin les sesquiterpènes ($5 - 12 \text{ Gg.an}^{-1}$) [44].

La végétation est la première source de COVB puisqu'elle représente à elle seule 98 % des émissions. Les autres sources naturelles de COV sont les sols, les sédiments, les océans ainsi que les animaux [45]. L'isoprène et les monoterpènes sont quant à eux les composés contribuant majoritairement aux émissions de la flore terrestre (70 % et 11 %).

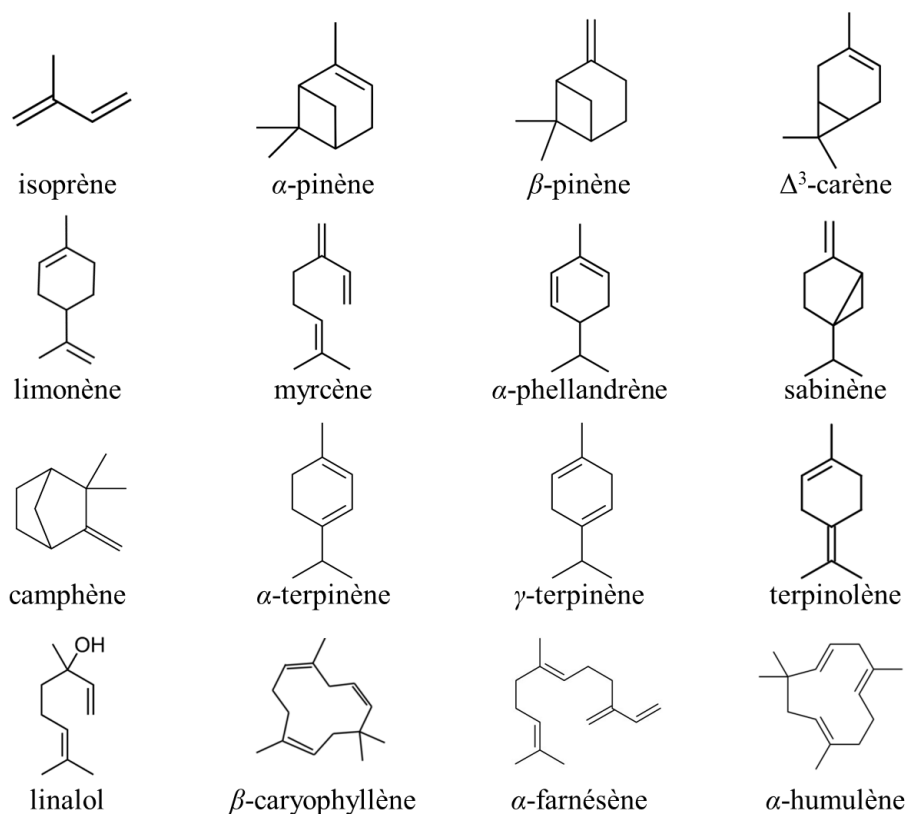


Figure I-6 : Exemples de terpénoïdes émis dans l'atmosphère

A l'échelle globale, l'isoprène (représenté dans la Figure I-6) est le COV le plus émis sur terre avec environ 500 Tg.an^{-1} . En effet, une large variété de végétaux, en particulier d'arbres tropicaux [40,46], synthétisent et libèrent cette molécule via leurs feuilles, en fonction de l'augmentation de la lumière et de la température [47]. Dans leur étude, Chen et al. [48] ont notamment montré que les émissions en isoprène augmentaient considérablement en haute saison (entre mai et septembre) et atteignaient leur maximum entre 13 et 15 heures (c.-à-d. en journée). Ils ont également observé des concentrations nettement plus importantes provenant des arbres feuillus par rapport aux conifères. L'isoprène est un composé très réactif induisant une chimie atmosphérique importante. Il contribue tout d'abord significativement à la formation d'ozone troposphérique en présence d'une certaine quantité d'oxydes d'azote (NO_x) [49,50]. De plus, lorsque l'isoprène est oxydé dans l'atmosphère (majoritairement par réaction avec les radicaux OH et NO_3 ou par ozonolyse), il produit des espèces qui peuvent engendrer directement la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) [51,52].

Les monoterpènes sont également parmi les COVB les plus émis dans l'atmosphère, avec environ 100 Tg.an⁻¹. Quelques exemples de ces composés sont présentés en Figure I-6. En revanche, tous les monoterpènes n'ont pas la même abondance dans l'air. A l'échelle globale, on retrouve majoritairement l' α -pinène (34 %), le *trans*- β -ocimène (23 %) le β -pinène (17 %), le limonène (9 %) le sabinène (7 %), le 3-carène (6 %) et le myrcène (3 %) [42]. Cette répartition diffère ensuite à l'échelle locale selon le type de végétation des alentours. Les monoterpènes sont synthétisés et libérés par les plantes généralement en réponse à un stress biotique (lutte contre des espèces herbivores) ou abiotique (provoqué par un changement des conditions environnementales (lumière, température, ozone)) [53,54]. La Figure I-7 illustre ces émissions de terpénoïdes de la plante.

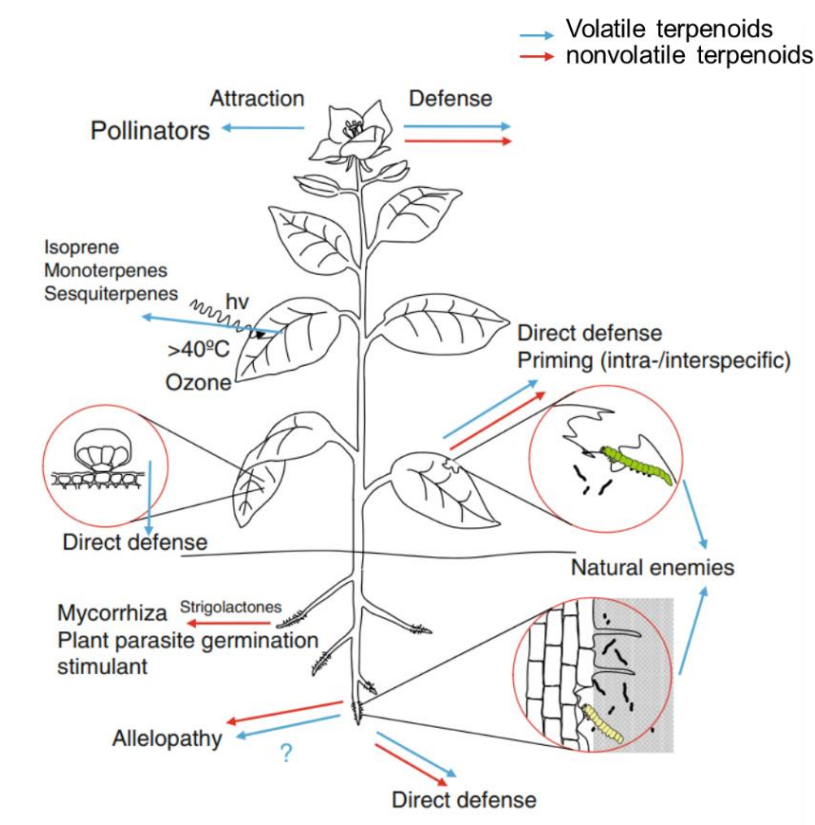


Figure I-7 : Causes et localisations des émissions de terpénoïdes par les plantes en réponse à leur environnement (Source : Tholl (2015) [54])

Compte tenu de leur structure (une ou plusieurs insaturations), les monoterpènes sont des composés très réactifs dans l'air ambiant. Ils sont rapidement oxydés par l'O₃, les radicaux OH et le NO₃ (Tableau I-5), et jouent donc un rôle important dans la chimie de la troposphère. Ce sont notamment des précurseurs majeurs d'AOS [55].

Tableau I-5 : Temps de vie de terpénoïdes vis-à-vis des radicaux OH et NO₃ et de l'ozone

	Temps de vie calculés à partir des constantes de vitesse [5,56]		
	OH	O ₃	NO ₃
	(2,0.10 ⁶ molécules.cm ⁻³ Moyenne de jour 12h)	(7.10 ¹¹ molécules.cm ⁻³ Moyenne pendant 24h)	(2,5.10 ⁸ molécules.cm ⁻³ Moyenne de nuit 12h)
isoprène	1,4 h	1,3 j	1,7 h
α-pinène	2,6 h	4,1 h	11 min
β-pinène	1,8 h	20,9 h	27 min
3-carène	1,7 h	8,1 h	7,3 min
limonène	51 min	1,8 h	6 min
myrcène	39 min	51 min	6 min
α-phellandrène	26 min	8 min	55 s
sabinène	1,2 h	4,8 h	7 min
camphène	2,7 h	33 j	1,7 h
α-terpinène	24 min	1 min	22 s
γ-terpinène	49 min	2,5 h	2 min
terpinolène	38 min	15 min	41 s
linalol	47 min	15 min	7 min
β-caryophyllène	42 min	2 min	4 min
α-farnésène	38 min	40 min	-
α-humulène	29 min	2 min	2 min

I.2.2 Le devenir des COV dans la troposphère

Une fois émis, les COV vont réagir plus ou moins rapidement (de quelques secondes à quelques mois) avec différentes espèces oxydantes présentes dans la troposphère. Certains de ces composés (en particulier les hydrocarbures) contribuent significativement, en présence d'oxydes d'azote, à la production d'ozone troposphérique [57,58]. D'autres sont aussi des précurseurs d'aérosols organiques secondaires. La Figure I-8 présente un schéma synthétique du devenir de ces COV dans la troposphère.

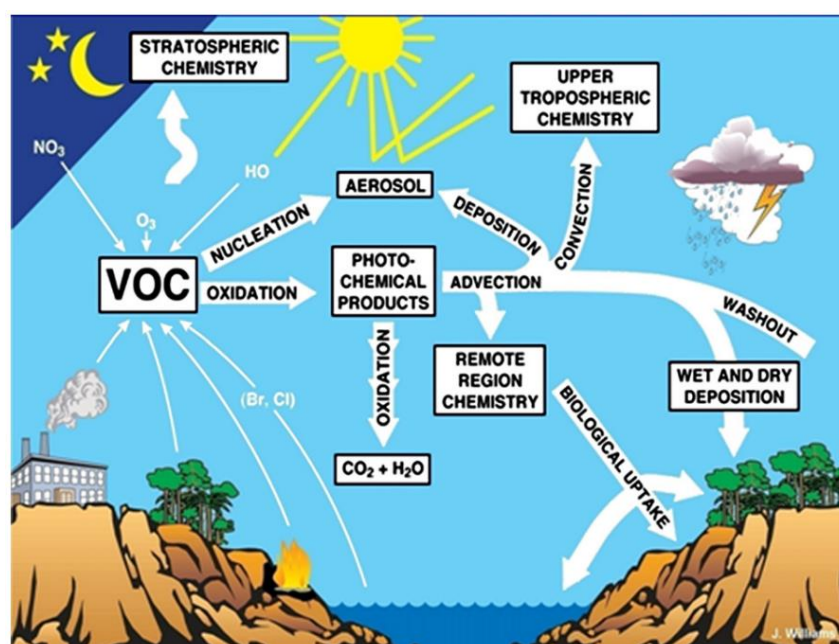


Figure I-8 : Représentation schématique globale de la chimie troposphérique
(Source : Monks et al. (2009) [59])

Chimie du radical hydroxyle (OH·)

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$, qui sera noté OH par la suite) est l'un des principaux oxydants de l'atmosphère. Il s'agit d'une espèce très réactive, notamment avec les COV, le CH_4 et le CO [60], ce qui explique son très faible temps de vie compris entre 0,01 et 2 secondes selon la capacité oxydante de l'atmosphère (plus la teneur en polluants est grande, plus le temps de vie sera court). Compte tenu de la grande réactivité du OH, sa concentration reste faible dans la troposphère et serait de l'ordre $1.10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ en moyenne en journée (soit $< 1 \text{ ppt}$) [61].

Le radical hydroxyle peut être formé dans la troposphère à partir de différentes séries de réactions. Tout d'abord, sa voie de formation principale est initiée par la photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau [62] :



En revanche, comme indiqué dans l'équation (1), la longueur d'onde (λ) doit être inférieure à 330 nm afin que les photons soient suffisamment énergétiques pour former l'oxygène atomique excité $\text{O}(^1\text{D})$ et permettre la formation de OH via la réaction (2). En effet, la réaction de photons moins énergétiques ($\lambda > 300 \text{ nm}$) avec l'ozone mène à la production d'oxygène atomique de plus faible énergie $\text{O}(^3\text{P})$ qui, en présence de dioxygène reformera de l'ozone [63].

La seconde voie de formation de l'OH se fait à partir de la photodissociation de l'acide nitreux (HONO) [64] :



Il est admis aujourd'hui que la source principale d'HONO dans l'atmosphère correspondrait à l'hydrolyse de NO_2 sur les surfaces [65–67].

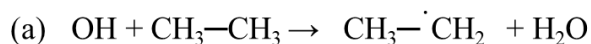
Enfin, d'autres mécanismes, tels que la photolyse du formaldéhyde, ainsi que l'oxydation des alcènes par ozonolyse ou par réaction avec le radical NO_3 la nuit, peuvent être sources de OH dans l'atmosphère [68–70].

Ainsi, la formation du radical OH dépend de facteurs temporels et météorologiques comme, la saison, l'heure de la journée, l'ensoleillement, la latitude, l'humidité relative, la concentration en ozone et en NO_x [71]. Sa concentration devrait donc atteindre son maximum en saison estivale et lorsque le soleil est au zénith.

Les réactions de OH avec les composés organiques volatils peuvent suivre deux mécanismes présentés en Figure I-9 :

- La perte d'un atome d'hydrogène dans un groupement C—H, notamment pour des composés saturés (alcane, alcools, carbonyles,...), pour former un radical $\text{R}^\cdot$.
- L'addition d'un OH aux groupements insaturés de type alcènes ou alcynes pour former un radical $\text{ROH}^\cdot$.

Ces radicaux formés vont ensuite réagir avec l'O₂ pour former des radicaux peroxy ($\dot{\text{R}}\text{O}_2$), qui formeront différents produits d'oxydation tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques, des esters et des radicaux hydroxyles [72].



(b)

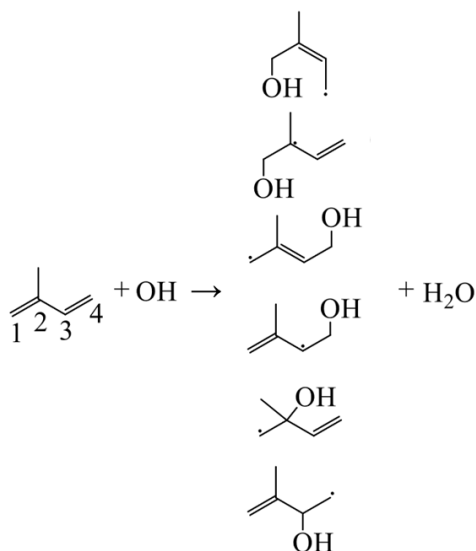


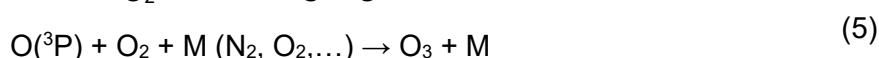
Figure I-9 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec un radical OH :

(a) perte de H de l'éthane, (b) addition de OH de l'isoprène

Chimie de l'ozone troposphérique

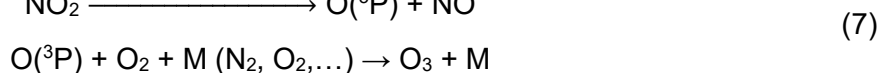
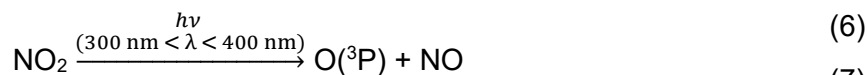
Indispensable dans la stratosphère où il absorbe une grande partie du rayonnement UV solaire, l'ozone a également un rôle clé dans la troposphère. Il s'agit tout d'abord d'un polluant important, toxique pour les êtres vivants [73,74]. En effet, l'agence de protection de l'environnement américaine alerte sur le fait qu'une exposition prolongée (> 8 h) à une concentration en ozone supérieure à 70 ppb présente un risque pour la santé humaine [75]. Les études toxicologiques ont notamment montré qu'une telle exposition à l'ozone pouvait causer des problèmes respiratoires ou cardiovasculaires [74]. Ensuite, l'O₃ est également considéré comme un gaz à effet de serre majeur de la troposphère [21]. Enfin, l'ozone joue un rôle important dans les processus de chimie atmosphérique, comme source principale du radical hydroxyle et comme oxydant atmosphérique [62,76].

L'ozone troposphérique provient principalement de deux sources. Il est tout d'abord produit naturellement dans la stratosphère par photolyse du dioxygène à une longueur d'onde < 240 nm :

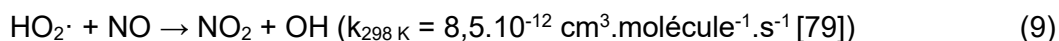
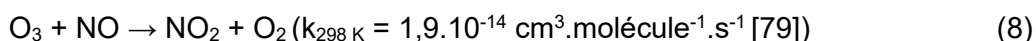


Une fraction de cet ozone stratosphérique passe dans la troposphère par phénomène de « *Stratosphere-Troposphere Exchange* » (STE) [77,78]. D'après les estimations de Bates et Jacob, la contribution de l'ozone stratosphérique représenterait près de 26 % [13].

La seconde source de production de l'ozone troposphérique est le résultat de la photochimie de deux précurseurs majeurs ; les NO_x (NO + NO₂) et les composés organiques (CO, CH₄ et COV).



Cependant, une fois formé, il peut facilement réagir avec le monoxyde d'azote (NO) pour reformer du NO₂ (8). La présence de COV dans le système est donc nécessaire pour que les radicaux hydroperoxydes, produits de l'oxydation initiée par les radicaux OH (Figure I-9), entrent en compétition avec l'ozone pour réagir avec le NO (9). Selon les concentrations en O₃ et HO₂, et d'après les constantes de vitesses données par l'IUPAC [79], la réaction (9) pourrait être favorisée par rapport à la réaction (8).



Cette source en ozone est donc très dépendante des concentrations en NO_x et en COV. Les concentrations en NO_x peuvent varier entre 5 et 20 ppb dans des environnements urbains, entre 0,1 et 1 ppb en zone rurale et entre 10 et 100 ppt en haute troposphère. Concernant les composés organiques, l'oxydation des espèces ayant un temps de vie atmosphérique plus long comme le CO (2 mois) et le CH₄ (9 ans), régiront plutôt la formation de l'ozone en haute troposphère. Les COV, ayant un temps de vie plus court, auront quant à eux un effet sur la formation de l'ozone en zone urbaine ou rurale [3]. Ces composés peuvent être d'origine anthropique ou biogénique [80,81].

On retrouve en moyenne des concentrations en ozone en Europe allant de 20 à 60 ppb [82]. Ces concentrations peuvent néanmoins être plus importantes dans certaines régions polluées (entre 60 – 90 ppb en Inde, par exemple [83]).

Les pertes d'ozone dans l'atmosphère se font par photochimie (source principale de la formation du radical OH), ainsi que par dépôt sec sur les surfaces [84]. C'est aussi un composé très réactif, mais seulement avec certains types de COV. Il a en effet été montré dans la littérature que l'ozone ne réagissait que très peu avec les alcanes ($k_{298 \text{ K}} < 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [85], les autres composés saturés ($k_{298 \text{ K}} < 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [86], et les composés aromatiques ($k_{298 \text{ K}} < 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [87]. Les alcènes, qui possèdent une insaturation de type >C=C<, sont beaucoup plus réactifs avec l'ozone ($1 \cdot 10^{-18} < k_{298 \text{ K}} < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [88]. Le mécanisme de la réaction d'oxydation des alcènes par l'ozone a été publié pour la première fois par Criegee en 1975 [76] et est présenté dans la Figure I-10. Une addition de l'ozone sur les carbones insaturés forme un molozonure primaire (POZ). Celui-ci est ensuite décomposé pour former deux oxydes de carbonyle excités (intermédiaires de Criegee) et deux composés carbonylés stables.

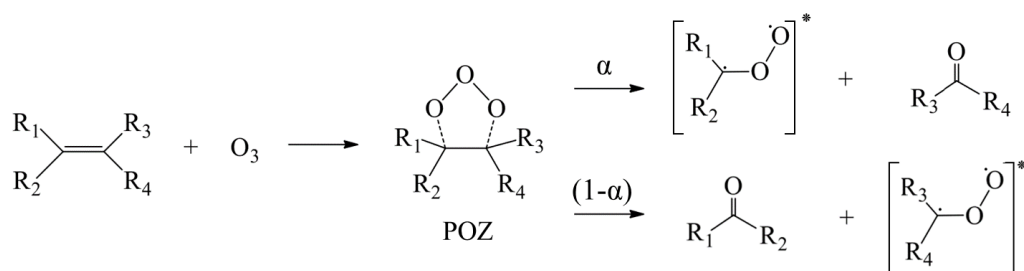


Figure I-10 : Mécanisme de Criegee : oxydation d'un alcène initiée par l'ozone

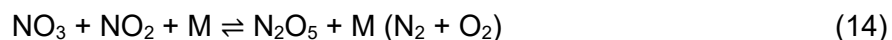
Il a finalement été montré que la réaction d'oxydation des alcènes avec l' O_3 était une source non négligeable de radicaux OH, en particulier en hiver et la nuit lorsque que la photolyse de l'ozone est moins importante [89–92].

Chimie du radical NO_3

Le radical NO_3 est majoritairement responsable de l'oxydation atmosphérique nocturne [15,93,94]. Il est obtenu par réaction du NO_2 avec l'ozone (10). En revanche, ce radical est très photosensible et réagit rapidement la journée avec les rayons UV pour reformer NO_2 ou NO ((11) et (12)). Il réagit également facilement avec le NO pour former du NO_2 (13). C'est la raison pour laquelle cette espèce agit comme oxydant la nuit et lorsque que les niveaux de concentration en NO sont faibles [15].



Il existe aussi un équilibre entre la réaction du NO_3 et du NO_2 et la décomposition du N_2O_5 (14). Ce dernier peut ensuite s'hydrolyser pour former du HNO_3 , entraînant donc une perte de NO_3 (15) [95].



Le radical NO_3 , réagit facilement avec différents types de COV de la même manière que le radical OH, soit par perte de H ou par addition de NO_3 (Figure I-11) [85,88].

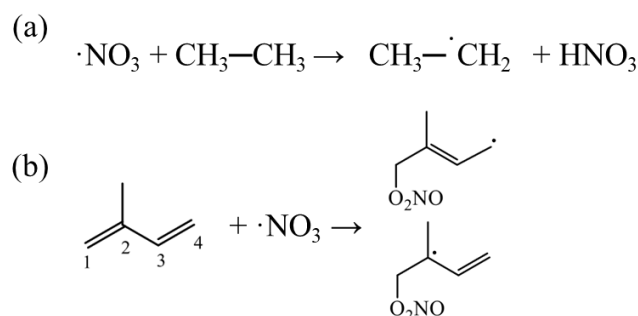


Figure I-11 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec NO_3 :
(a) perte de H, (b) addition de NO_3

Chimie de l'atome de Chlore

Le chlore atomique (Cl) peut également initier des réactions avec les COV, principalement en régions côtières et marines ou dans certaines zones de fortes activités anthropiques [96,97]. Il est principalement obtenu par photodissociation du dichlore (Cl_2) (16) ou de l'acide hypochloreux (HOCl) (17) [98].



Il peut également être formé par photodissociation du chlorure de nitryle (ClNO_2) (18) [99].



La réactivité du Cl avec les COV se fait de trois façons (Figure I-12). Elle peut se faire par perte d'un hydrogène pour les composés saturés (a), par addition du Cl pour les composés possédant une insaturation (alcènes) (b), ou par addition-élimination du Cl pour ce même type de composés (c) [100].

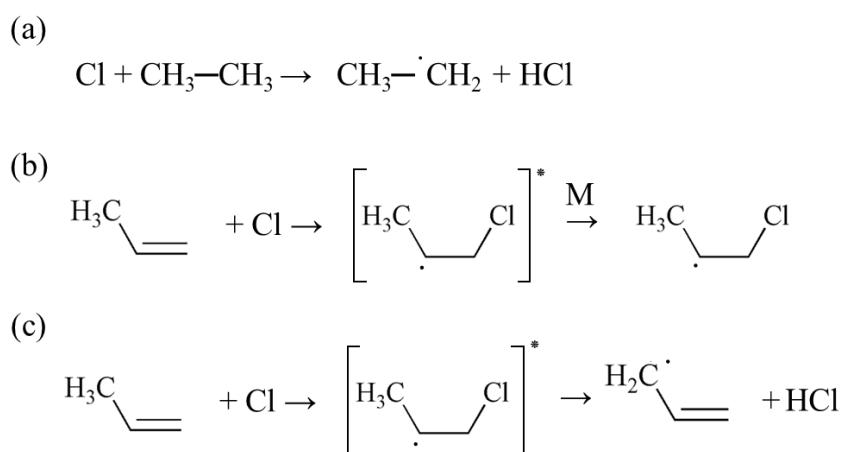


Figure I-12 : Exemples de mécanismes de réaction de COV avec Cl :
(a) perte de H, (b) addition de Cl, (c) addition-élimination de Cl

Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Les aérosols organiques représentent près de 50 % d'une catégorie plus large de constituants de l'atmosphère, les particules, définies comme « de la matière (organique ou inorganique) dispersée dans un gaz (ici l'air ambiant) » [5]. Parmi ces aérosols organiques, 65 % à 95 % correspondent à des aérosols organiques secondaires (AOS), c'est-à-dire issus de l'oxydation atmosphérique de COV ou de COsV [101]. Les réactions d'oxydation des COV anthropiques ou biogéniques de tous types (alcane, alcènes, aromatiques, oxygénés,...) entraînent donc, soit leur fragmentation pour former des produits oxydés plus légers et volatils, soit l'incorporation de nouveaux groupes fonctionnels diminuant leur volatilité. Ils renforcent ainsi leur tendance à la formation d'AOS. La propension des COV à générer des AOS dépend de leur nombre de carbones initial et de leurs fonctions. Ainsi, l'ajout de fonctions oxygénées lors des diverses réactions d'oxydation présentées précédemment tend à diminuer la volatilité du composé, à augmenter sa solubilité et donc à favoriser sa tendance à former des aérosols [55].

Les sources d'AOS sont majoritairement d'origine biogénique mais peuvent également être anthropiques. Parmi les COVA, les composés contribuant le plus à leur formation sont les alcènes, les composés aromatiques, suivi des alcanes [101–103]. En ce qui concerne les COVB, les monoterpènes et les sesquiterpènes sont les précurseurs d'AOS les plus importants [104–108]. Bien que l'isoprène soit nettement plus volatil et donc ait un rendement beaucoup plus faible pour former des AOS, sa contribution doit tout de même être prise en compte dans la mesure où il s'agit du COV le plus abondant sur terre [109].

Suivre les émissions et le devenir des COV dans l'atmosphère de manière fiable présente donc un intérêt pour affiner les modèles et l'estimation de ces précurseurs d'AOS dans l'atmosphère, et ainsi calculer leurs rendements.

I.2.3 Règlementations des COV dans l'air

Malgré la surveillance accrue des institutions françaises et européennes de la pollution de l'air en lien avec la santé humaine, il n'existe aujourd'hui que très peu de réglementations concernant les émissions de composés organiques volatils dans l'air. Cependant, différents protocoles et directives européennes et nationales ont été instaurées afin de lutter progressivement contre la pollution atmosphérique.

Suivi des COV en air extérieur

Compte tenu des faibles teneurs en COV dans l'air ambiant extérieur, il n'existe aujourd'hui aucune réglementation concernant le contrôle de leurs émissions, excepté pour le benzène. En effet, l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant (article L221-2 du code de l'environnement) [110] impose une valeur limite annuelle de benzène inférieure ou égale à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et un objectif de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

A défaut de réglementation, des protocoles ont été mis en place et signés par certains états dans le but de réduire les émissions de COV dans l'air ambiant. On retrouve en premier lieu le protocole de Genève (18/11/1991) relatif à la lutte contre les émissions organiques volatiles et à leurs flux transfrontaliers [111]. La France s'y est engagée à diminuer ses émissions de 30 % entre 1988 et 1999. Le second, appelé protocole de Göteborg (01/12/1999) avait pour objectif de réduire l'acidification, l'eutrophisation et l'ozone troposphérique. Révisé en 2012, les états signataires s'étaient engagés à réduire leurs émissions polluantes (dont les

COV de 28 %) à l'horizon 2020 [112]. Les résultats de ce protocole ont montré que bien que les objectifs de réduction aient été atteints dans l'ensemble, ces efforts ne sont aujourd'hui pas suffisants pour assurer la protection de la santé humaine et des écosystèmes ce qui nécessite de nouvelles mesures.

Enfin, une directive a été mise en place par le Parlement européen (2010/75/UE) concernant les rejets industriels (prévention et réduction intégrées de la pollution) [113]. Les industries concernées sont majoritairement celles liées aux activités énergétiques (combustion, raffinage,...), à la production et la transformation des métaux, aux industries minérales et chimiques, à la gestion des déchets et à d'autres activités industrielles (papier, textile, cuir, élevage,...). On retrouve dans la liste des substances polluantes, les substances avérées cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) tel que le benzène ; les composés organiques volatils ont quant à eux été ajoutés en 2012. Les valeurs limites dépendent ensuite du type d'industrie concerné.

Suivi des COV en air intérieur

La teneur en COV peut être nettement plus grande dans des environnements confinés. Aujourd'hui, la majorité de la population occidentale passe environ 90 % de son temps à l'intérieur des bâtiments, dont 50 % dans son domicile [114]. L'OMS a identifié 11 COV pouvant causer des problèmes de santé à des concentrations communément observées dans l'air ambiant. Il s'agit du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de l'hexane, du benzène, de l'éthylbenzène, des xylènes (*o*, *m* et *p*), du styrène, du toluène, des tri et tétra-chloroéthylène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques [115]. Ces composés proviennent majoritairement des matériaux de construction et des bâtiments (peinture, colles et vernis,...), des produits de consommation (détergents, produits de nettoyage, huiles essentielles,...), ainsi que des systèmes de chauffage [116].

Deux réglementations existent concernant la qualité de l'air intérieur. La première vise, par étiquetage en vue de la commercialisation du produit (arrêté du 27 février 2012 - article R. 221-23 du code de l'environnement [117]), à indiquer le taux d'émission de COV des produits de construction et de décoration. L'étiquette informe par une lettre, sur une échelle de A+ à C, sur le taux d'émission en formaldéhyde, acétaldéhyde, toluène, tétrachloroéthylène, éthylbenzène, styrène, xylènes, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,4-dichlorobenzène et 2-butoxyéthanol.

La seconde recommande un suivi de la qualité de l'air intérieur dans certains Etablissements Recevant du Public (ERP) par le décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 [118]. Cette surveillance se fait actuellement via un diagnostic des systèmes d'aération et de ventilation et par la mise en œuvre d'un programme d'actions de prévention.

I.3 Analyse des COV dans l'air

L'étude des concentrations des COV dans l'atmosphère, que ce soit pour collecter des données, caractériser leur devenir, alimenter des modèles de prédiction atmosphérique ou évaluer les risques sur la santé humaine, nécessite des méthodes de mesures fiables et les plus exactes possibles. Ces molécules sont typiquement retrouvées à l'état de traces dans l'air, ce qui demande des instruments d'une grande sensibilité.

I.3.1 Etat de l'art des méthodes d'analyse des COV

Il existe de nombreuses techniques d'analyse capables de détecter un certain nombre de COV. Cependant, il est complexe d'en mesurer toute une gamme avec un seul instrument. Sont présentées dans le Tableau I-6 les principales méthodes analytiques existantes pour la mesure de COV dans l'air ambiant, avec les espèces détectées, leurs temps de réponse ainsi que les limites de détection de chaque technique.

Tableau I-6 : Méthodes analytiques pour la mesure de COV dans l'air ambiant

Méthode analytique	Technique	Exemple d'espèces détectées	Temps de réponse	Ordre de grandeur limites de détection	Référence
Capteurs de COV	Nanomatériaux, capteurs à oxydes métalliques / électrochimiques / optiques	acétone, méthanol, éthanol, isopropanol, isoprène, BTEX,...	≤ 5 min	ppm	Kumar et al. 2015 [119] Cho et al. 2018 [120] Liu et al. 2018 [121] Pargoletti et al. 2019 [122] Behi et al. 2020 [123] Prakash et al. 2022 [124]
micro-GC	μGC-PID/FID	Aromatiques (BTEX), halogénés, aldéhydes, alcools, cétones	3 - 15 min	ppb	Bae et al. 2012 [125] Liaud et al. 2014 [126] Nasreddine et al. 2016 [127] Xu et al. 2021 [128]
Techniques de spectroscopie optique / laser	DOAS, OP-FTIR, TDLAS, CRDS,...	<u>DOAS</u> : Aromatiques, alcools, aldéhydes <u>FTIR</u> : Alcools, alcènes, formaldéhyde <u>TDLAS</u> : acétone, acétylène <u>CRDS</u> : acétylène, acétone	<u>DOAS</u> : 1 min <u>FTIR</u> : 6 - 30 s <u>TDLAS</u> / <u>CRDS</u> : Temps réel	ppt - ppb	Karl et al. 2007 [129] Platt et Stutz 2008 [130] Griffiths et al. 2009 [131] Parsons et al. 2011 [132] Hong et al. 2022 [133] Xing et al. 2022 [134]
Spectrométrie de masse	PTR-ToF-MS, ToF-CIMS	Aromatiques, alcool, terpènes, COVO	≥ 1 s	ppq - ppt	Yuan et al. 2016 [135] Koss et al. 2017 [136] Yuan et al. 2017 [32] Riva et al. 2019 [137] Huang et al. 2020 [138] Xia et al. 2021 [139] Liu et al. 2022 [140]
Chromatographie gazeuse hors ligne	Canister / tubes d'adsorbants, TD-GC-FID/MS	Alcanes, alcènes, aromatiques, COVO, halogénés	1 – 4 h	ppt	Heo et al. 2001 [141] Wang et Austin 2006 [142] Mokalled et al. 2019 [143] Rovelli et al. 2019 [144] Hellén et al. 2024 [145]
Chromatographie gazeuse en ligne	TD-GC-FID/MS	Alcanes, alcènes, aromatiques, COVO, halogénés	20 - 90 min	ppt	Lerner et al. 2017 [146] Mermet et al. 2019 [147] Salameh et al. 2019 [148] Huang et al. 2021 [149] Bachelier et al. 2022 [150] Farhat et al. 2024 [151]

BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes (*m*, *p*, *o*), GC : Gas Chromatography, PID : Photo-Ionization Detector, FID : Flame Ionization Detector, DOAS : Differential Optical Absorption Spectroscopy, OP-FTIR : Open Path - Fourier Transformed InfraRed, TDLAS : Tunable Diode Laser Adsorption Spectroscopy, CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy, PTR-ToF-MS : Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometry, ToF-CIMS : Time of Flight Chemical Ionization Mass Spectrometry, COVO : Composés Organiques Volatils Oxygénés, TD-GC-FID/MS : Thermal Desorption Gas Chromatography Flame Ionization Detection / Mass Spectrometry.

Capteurs et microanalyseurs

Parmi les principales méthodes existantes, des techniques de détections de COV portatives et peu coûteuses ont été développées ces dernières années. Ces moniteurs contiennent différents types de capteurs tels que des capteurs électrochimiques, à oxydes métalliques ou encore des capteurs optiques. Bien que leur portabilité soit très pratique pour les mesures de terrain, ces systèmes souffrent généralement d'un manque de sensibilité et de spécificité [152]. Les gammes de composés détectés sont en effet assez restreintes (Tableau I-6) et sont sujettes aux interférences avec d'autres substances présentes dans l'air. De plus, ces capteurs sont peu sensibles et leurs limites de détection (de 0,1 à 30 ppm) dépassent largement les niveaux de concentrations retrouvés dans un air « propre ».

Plus récemment, des GCs portables (ou μ GC) ont été développés dans le but d'améliorer ces contraintes de sensibilité et d'élargir la gamme de composés analysés. Ainsi, des μ -GC couplés à des détecteurs à ionisation de flamme (FID) ou à photo ionisation (PID) sont apparus. Plus imposants que les capteurs, ils peuvent peser entre 5 et 10 kg et mesurer entre 20x20x10 et 40x40x20 cm³, ce qui assure leur portabilité [125,126]. Leur colonne chromatographique, qui sépare les composés avant détection, permet aux μ GC de réduire le risque d'interférences et de les rendre nettement plus sensibles (0,058 – 100 ppb) [127].

Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle et Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les techniques de spectroscopie optique sont reconnues pour l'analyse de la composition chimique des gaz traces de l'atmosphère. Tout d'abord, la Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) s'appuie sur la différence d'absorption d'un gaz, entre une longueur d'onde où il absorbe et une autre longueur d'onde, pour en déterminer la concentration grâce à la loi de Beer-Lambert. Cette technique serait en théorie applicable à tous les gaz ayant une bande d'absorption étroite (≤ 10 nm). Cependant, compte tenu des très faibles concentrations attendues dans l'atmosphère, de la nécessité d'un trajet optique très grand (plusieurs km), et des limites de détection de la DOAS (0,02 – 50 ppb), le nombre de COV quantifiables avec cette technique reste limité [130].

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier appelée « *Open Path Fourier Transformed InfraRed* » (OP-FTIR) est également employée pour la mesure de COV dans l'air. Son principe est basé sur l'interaction entre un rayonnement IR et le gaz ciblé, directement dans l'atmosphère. Ainsi, les fréquences des différents groupes fonctionnels caractéristiques des molécules sont mesurées et permettent l'identification grâce à leur spectre infrarouge. Il est ensuite possible de déterminer la concentration du composé grâce à l'intensité de l'absorption. Les avantages de cette technique sont la mesure en temps réel, la reproductibilité entre deux échantillons ainsi que la bonne précision des fréquences mesurées. Elle présente néanmoins d'importants désavantages associés à la sensibilité de la mesure. En effet, les limites de détections sont trop élevées pour des mesures d'air non pollué (5 – 50 ppb) [153].

Spectrométrie de masse par réaction de transfert de protons

La Spectrométrie de Masse à Temps de Vol par Réaction de Transfert de Protons (PTR-ToF-MS) est largement utilisée dans les sciences atmosphériques. Elle consiste en une ionisation douce des COV avec des ions hydronium (H_3O^+) dans un réacteur, suivie d'une détection en spectrométrie de masse (ici par temps de vol). Le principe plus détaillé du fonctionnement du PTR-ToF-MS est présenté dans l'Annexe I. En raison de sa grande

sensibilité et de son temps de réponse rapide (Tableau I-6), elle est bien adaptée aux mesures de COV dans l'air ambiant en temps réel [154]. Le principal désavantage de cette technique est dû au fait que les COV sont identifiés grâce à leur rapport de masse sur charge (m/z), ce qui implique que les isomères ne peuvent être distingués les uns des autres. De plus, des interférences dues à la fragmentation des molécules peuvent entraîner des problèmes d'identification et de quantification [155].

D'autres instruments utilisent l'ionisation chimique pour la détection de COV. On retrouve dans cette catégorie les spectromètres de masse à ionisation chimique par temps de vol (ToF-CIMS) et les spectromètres de masse à ionisation chimique à pression atmosphérique par temps de vol (CI-API-ToF). Ces techniques utilisent des ions différents (NO^+ , O_2^+ , I^- , NH_4^+ , NO_3^- , ...) pour optimiser la détection de certaines familles de composés, en particulier les produits de réaction oxygénés menant à la formation d'AOS [137,156,157]. Des spectromètres de masse à impacts électroniques en direct sont parfois utilisés pour la mesure de COV dans l'air mais restent relativement rares dans la mesure où ils sont très peu spécifiques et donc sujets à de nombreuses interférences [158,159].

Chromatographie en phase gazeuse

Les dernières principales approches pour la mesure des COV dans l'air ambiant sont les chromatographies gazeuses par désorption thermique (TD-GC) hors ligne et en ligne. Grâce à sa grande fiabilité, la technologie hors-ligne est utilisée comme méthode standard « TO15 et TO17 » de l'US EPA pour la quantification des COV dans l'air ambiant par échantillonnage tubes et canisters [160,161]. Il est évident que le défaut principal de l'échantillonnage hors ligne est le long temps de réponse (Tableau I-6), ainsi que la possibilité de modifications chimiques lors des transports de canisters ou des tubes d'absorbants.

C'est pourquoi les TD-GCs en ligne sont fréquemment déployés. Etant donné que cette thèse porte sur l'optimisation et l'utilisation d'un système TD-GC-FID/MS en ligne, la technologie sera présentée plus en profondeur dans la section suivante de ce chapitre (I.3.2).

I.3.2 Chromatographie en phase gazeuse par désorption thermique en ligne

Les débuts de la chromatographie gazeuse (GC) sont situés entre les années 1940 et 1950 et sont attribués à différents scientifiques tels que E. Cremer, A. J. P. Martin et A. T. James [162–164]. Comme présenté dans la Figure I-13, un échantillon est introduit dans le GC puis vaporisé dans le système d'introduction de l'échantillon (appelé injecteur). La phase mobile gazeuse et inerte, généralement composée de dihydrogène (H_2), d'hélium (He) ou de diazote (N_2), permet ensuite d'entraîner l'échantillon dans la colonne capillaire afin de débiter la séparation des molécules. La colonne capillaire est constituée d'une phase liquide (ou polymérique) stationnaire déposée à la surface d'un matériau inerte de plusieurs dizaines de mètres. La séparation se fait ensuite selon la répartition différentielle des molécules entre la phase mobile et la phase stationnaire. Ainsi, plus l'interaction d'un composé avec la colonne sera grande, plus son élution sera lente et son temps de rétention sera long [165]. Les deux principaux types de colonnes capillaires sont les colonnes « *Wall-Coated Open Tubular* » (WCOT) et les « *Porous-Layer Open Tubular* » (PLOT). La phase stationnaire est placée dans un four, permettant d'appliquer un gradient de température pour optimiser la séparation et l'élution. Enfin, la colonne est reliée à un détecteur, majoritairement FID ou MS [166].

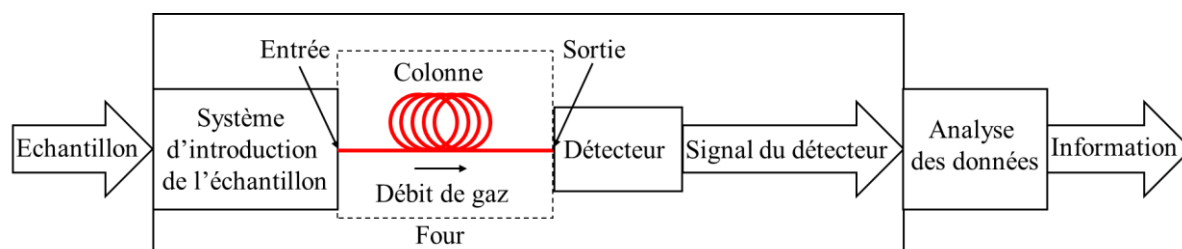


Figure I-13 : Schéma par blocs du fonctionnement de la chromatographie gazeuse (tiré et traduit de Poole 2021 [167])

Séparation des molécules

L'élution de l'échantillon est régie par le coefficient de distribution K_c calculé avec l'Équation I-1 :

$$K_c = \frac{[A]_S}{[A]_M} = k\beta \quad \text{Équation I-1}$$

Avec, $[A]_S$; la concentration à l'équilibre de l'échantillon A dans la phase stationnaire, $[A]_M$; la concentration à l'équilibre de l'échantillon A dans la phase mobile, k ; le facteur de rétention et β ; le rapport volumique entre la phase mobile et stationnaire.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec, t_R ; le temps de rétention de l'échantillon A et t_M ; le temps mort (temps que met un composé non retenu à sortir de la colonne).

$$\beta = \frac{V_M}{V_S} = \frac{r_c}{2d_f} \quad \text{Équation I-3}$$

Avec, r_c ; le rayon interne de la colonne et d_f ; l'épaisseur de la phase stationnaire.

Le coefficient de distribution K_c est dépendant de la température. Ainsi, lorsque le gradient de température du four dans lequel se trouve la colonne augmente, la concentration de l'échantillon dans la phase stationnaire diminue. Le coefficient K_c diminue donc, ce qui accélère l'élution [166].

Détection

Il existe de nombreux détecteurs couplés à la GC (Détecteur à Ionisation de Flamme (FID), Détecteur à Conductivité Thermique (TCD), Détecteur à Capture d'Electrons (ECD), Spectromètre de Masse (MS),...). Nous ne parlerons ici que des deux plus communément utilisés, les détecteurs FID et MS.

Le détecteur FID est le plus utilisé pour les mesures GC ; son schéma est présenté dans la Figure I-14. Son fonctionnement consiste en une flamme constituée d'un mélange H_2 -air placée à la sortie de la colonne chromatographique pour brûler les molécules éluées et produire des ions. Ces ions sont ensuite collectés par les électrodes, grâce au courant généré. Le détecteur FID doit être chauffé à plus de 125 °C car de l'eau est formée lors de la combustion des molécules organiques. Cette température évite sa condensation dans le

détecteur. Lorsqu'une molécule est brûlée, un signal relié à sa concentration est donc obtenu [166]. La réponse FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de chaque hydrocarbure. Un facteur théorique appelé Nombre de Carbone Effectif (ECN) peut donc être appliqué pour assurer une semi-quantification des molécules lorsque leurs étalons ne sont pas disponibles [168].

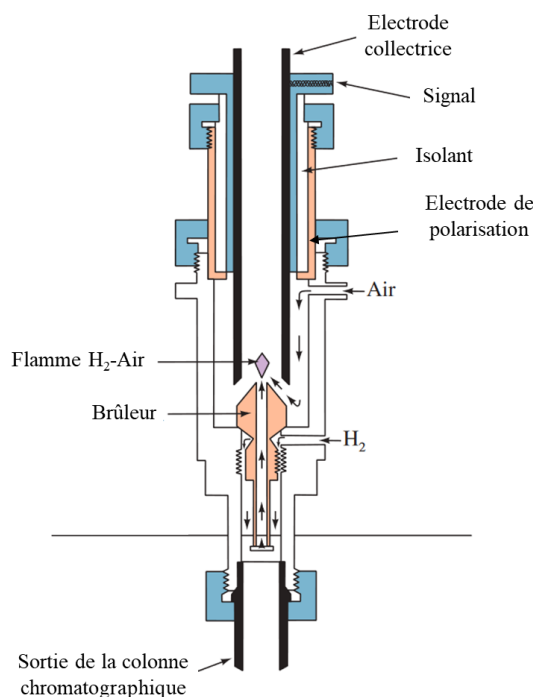


Figure I-14 : Schéma du Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)
(Tiré et adapté de Skoog et al. 2022 [165])

Le second détecteur (largement couplé à la chromatographie gazeuse) est le spectromètre de masse à impact électronique simple quadripôle. La Figure I-15 montre son principe de fonctionnement. Tout d'abord, le débit de gaz provenant de la colonne chromatographique est aspiré dans le MS et traverse la source d'ionisation. Ici, un filament placé à la cathode va générer des électrons dont le faisceau va se déplacer vers l'anode. L'énergie cinétique de ce faisceau est suffisante pour arracher des électrons aux molécules entrées dans la source. Les ions formés vont ensuite passer à travers un quadripôle, composé de quatre barreaux cylindriques parallèles dont les deux opposés sont reliés électriquement. Ainsi, la séparation massique se fait par déplacement des ions dans un champ électrique oscillant généré par la différence de tension entre les barreaux. Les ions dans une certaine gamme de masse sur charge (m/z) pourront donc aller jusqu'au détecteur (ions en résonance) tandis que les autres entreront en collision avec les barreaux (ions en non-résonance). Généralement, le détecteur est composé d'un multiplicateur d'électrons et mesure le courant d'ion total (TIC) en fonction du temps [169].

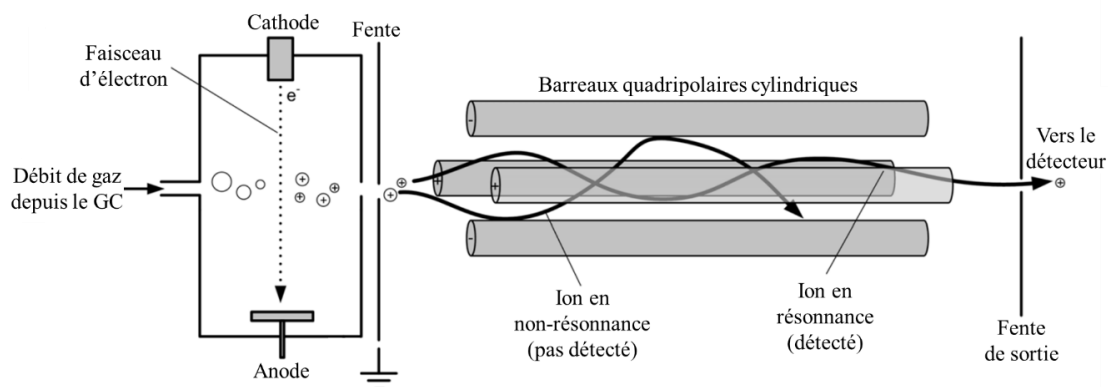


Figure I-15 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire à impact électronique
(Tiré et traduit de Wittmann 2007 [169])

Désorption thermique

Les concentrations en COV dans l'air étant généralement très faibles (du ppb au ppt), la préconcentration des échantillons gazeux sur un adsorbant avant l'analyse est indispensable. Les premiers travaux sur le piégeage des échantillons gazeux, suivi de la désorption thermique, ont été réalisés dans les années 1950 par Shepherd et al. 1951 [170] et West et al. 1958 [171]. Le principe de la préconcentration par désorption thermique est de piéger les composés sur une phase adsorbante à faible température ($\leq 25\text{ °C}$) pendant un certain temps, appelé temps d'échantillonnage. Le piège contenant la phase et les composés retenus est ensuite chauffé pour les désorber thermiquement ($> 200\text{ °C}$) tout en faisant passer le gaz vecteur qui les transportera dans la colonne chromatographique [167]. Le Tableau I-7 montre des exemples de phases existantes avec les gammes de molécules qu'elles peuvent retenir.

Tableau I-7 : Exemples de phases d'adsorbants existantes avec le type de composés qu'elles retiennent (Tiré et adapté de Dettmer et Engewald 2002 [172])

Adsorbant (Supelco®)	Matériau	Gamme de composés retenus	Température max
Chromosorb	Styrène-divinyl-benzène-copolymère	Petites molécules	250 °C
Carboxen	Tamis moléculaire de carbone	C2-C5	> 400 °C
Carbotrap X	Noir de carbone graphité	C3-C5	> 400 °C
Carbotrap B	Noir de carbone graphité	C5-C12	> 400 °C
Carbotrap Y	Noir de carbone graphité	C12-C20	> 400 °C
Carbotrap C	Noir de carbone graphité	C12-C20	> 400 °C
Carbotrap F	Noir de carbone graphité	> C20	> 400 °C
Tenax TA	Poly-(2,6-diphényl)-p-phénylénoxyde	C7-C26	350 °C

Applications aux études d'intérêt pour l'atmosphère

La technique TD-GC en ligne étant très adaptée aux problématiques des mesures de COV dans l'air ambiant, celle-ci a rapidement été implantée dans le domaine des sciences atmosphériques.

Les détecteurs FID et MS sont également les plus répandus dans ce domaine. Il est néanmoins complexe d'identifier lequel des deux détecteurs serait le plus adapté à ces mesures car ils présentent tous les deux des avantages qui leur sont propres. Le MS est un détecteur puissant, notamment pour l'identification et la quantification de mélanges complexes avec certaines molécules coéluées. Il est cependant plus onéreux et beaucoup moins stable

que le FID, notamment lorsqu'il s'agit de mesures sur le long terme [173]. La bonne complémentarité de ces deux détecteurs a fait germer l'idée de les coupler ensemble à la suite d'un GC depuis 1968 [174–176]. Ceci a également été développé dans le domaine des sciences atmosphériques où des TD-GCs avec double détection FID et MS ont été utilisés essentiellement pour des études en laboratoire [177,178].

I.4 Etudes des COV lors de campagnes de terrain et en chambre de simulation atmosphérique

Afin de mieux connaître les processus physico-chimiques réactionnels dans l'atmosphère, trois méthodes complémentaires sont utilisées ; les campagnes de terrain, les simulations par modélisation et les études en laboratoire. Les campagnes de mesures de terrain sont indispensables pour caractériser directement les phénomènes physico-chimiques de l'atmosphère dans un milieu et sur une période donnée [4]. La modélisation de la chimie de l'atmosphère permet quant à elle de prévoir le devenir des émissions des gaz, selon divers paramètres spatio-temporels tels que, les conditions météorologiques, le type d'environnement (pollué, urbain, rural,...), ou l'échelle (locale, mondiale,...). A partir de données expérimentales (campagnes de terrain ou en laboratoire), ces modèles servent à prédire certains événements, comme les épisodes de pollutions des environnements urbains ou encore, plus globalement, le changement climatique [179]. Enfin les études en laboratoire, notamment celles en chambre de simulation atmosphériques, sont utilisées pour reproduire et simplifier l'environnement complexe qu'est l'atmosphère. Ces chambres permettent ainsi de contrôler les conditions ambiantes (température, pression, humidité, irradiation,...), mais également d'isoler les réactions à étudier [4]. Ces trois approches complémentaires servent donc à améliorer la compréhension du devenir des gaz dans l'atmosphère.

I.4.1 Campagnes de mesures des COV sur le terrain

Les campagnes de mesures des COV sur le terrain nécessitent des méthodes d'analyses fiables, sensibles, mais également capables de détecter la gamme la plus élargie possible de substances. Comme cela a été présenté précédemment, différentes méthodes existent et ont été reportées dans la littérature lors de campagnes d'analyses de terrain. On distingue deux types de mesures, *in* et *ex situ*. Le Tableau I-8 rassemble différentes campagnes ayant eu lieu ces dernières années, le type de composés analysés, ainsi que les techniques analytiques déployées.

Tableau I-8 : Campagnes d'analyses de terrain dans différents environnements avec les composés détectés, leurs concentrations et le type d'instruments déployés

Campagne - site de mesures	Période	Composés	Concentrations moyennes mesurées	Instrument(s)	In ou ex situ	Références
Environnement urbain			ppb			
Los Angeles (USA)	Septembre 1993	formaldéhyde acétaldéhyde acétone somme des carbonyles	5,3 ± 2,4 4,0 ± 2,3 1,6 ± 1,5 22,0	Cartouches DNPH et analyses par HPLC-UV/MS	<i>Ex situ</i>	Grosjean et al. 1996 [180]
UK CityFlux – Londres (Angleterre)	Octobre 2006	méthanol acétonitrile acétaldéhyde acétone isoprène benzène toluène C2-benzènes	19,4 ± 13,7 0,33 ± 0,17 3,57 ± 0,95 1,57 ± 0,47 0,17 ± 0,07 0,14 ± 0,07 1,85 ± 1,26 0,16 ± 0,11	PTR-ToF-MS	<i>In situ</i>	Langford et al. 2010 [181]
Projet MEGAPOLI - Paris (France)	Hiver 2010	NMHC C2-C6 (GC-FID) xylènes (GC-FID) TMB (GC-FID) méthanol (PTR-ToF-MS) acétaldéhyde (PTR-ToF-MS) acétonitrile (PTR-ToF-MS) benzène (PTR-ToF-MS) toluène (PTR-ToF-MS) COVO (GC-MS)	12,9 0,67 0,29 2,35 1,87 0,55 0,33 0,54 9,59	TD-GC-FID PTR-ToF-MS TD-GC-MS	<i>In situ</i> <i>In situ</i> <i>Ex situ</i>	Dolgorouky et al. 2012 [182]
Campagne DAURE - Barcelone (Espagne)	Février - mars 2009	acétaldéhyde acétone acétonitrile isoprène benzène	0,80 - 1,69 1,13 - 1,65 0,21 - 0,46 0,18 - 0,32 0,22 - 0,59	PTR-ToF-MS	<i>In situ</i>	Seco et al. 2013 [183]

		toluène	0,80 - 2,71			
		C8 aromatiques	0,86 - 3,39			
		monoterpènes	0,28 - 0,58			
Măgurele (Roumanie)	Mars-août 2021	éthène	56,1 - 117	Echantillonnage passif - spectroscopie laser photo- acoustique	<i>Ex situ</i>	Petrus et al. 2024 [184]
		benzène	0,35 - 1,13			
		toluène	1,49 - 5,48			
ECOCEM - Beyrouth (Liban)	Juillet 2011	COVO	7,4 - 14			
	Janvier – février 2012	alcane C ₄ -C ₆	8,4 - 9,4	PTR-ToF-MS	<i>In situ</i>	Borbon et al. 2024 [185]
		alcane C ₂ -C ₃	4,2 - 5,4			
		aromatiques C ₇ -C ₉	3,9 - 7,4			
		benzène	0,3 - 0,6			
		acétylène	1,9 - 2,2			
		alcènes C ₂ -C ₄	3,2 - 5,6			
Environnement rural / forestier			ppb			
Forêt amazonienne (Brésil)	Mars 1998	isoprène	0,40 - 6,89	Tubes d'adsorbant + scrubber d'ozone et analyse par GC- FID	<i>Ex situ</i>	Greenberg et al. 2004 [186]
	Février 1999	α -pinène	0,04 - 0,25			
	Janvier 2000	terpènes	0,08 - 0,83			
Station de l'université de New Hampshire (USA)	Août 2004 - juin 2008	méthanol	0,91 - 2,81			
		acétone	0,53 - 2,19			
		MEK	0,10 - 0,25			
		acétaldéhyde	0,24 - 0,64			
		acétonitrile	0,07 - 0,13			
		isoprène	0,04 - 0,49	PTR-ToF-MS	<i>In situ</i>	Jordan et al. 2009 [187]
		MVK+MACR	0,04 - 0,36			
		acide acétique	0,26 - 0,70			
		benzène	0,06 - 0,22			
		toluène	0,06 - 0,15			
		C8 aromatiques	0,06 - 0,14			
		monoterpènes	0,08 - 0,71			
Forêt dans la banlieue de Tokyo (Japon)	Septembre - octobre 2012	monoterpènes	0,10 - 0,60	TD-GC-FID + scrubber d'ozone	<i>In situ</i>	Jones et al. 2014 [188]
		linalol	0,01 - 0,04			

Forêt boréale (Finlande)	Avril - juin 2011 Mai - juillet 2014 Juin - août 2015	isoprène monoterpènes sesquiterpènes terpènes oxygénés aldéhydes	-	TD-GC-MS	<i>In situ</i>	Hakola et al. 2017 [189]
LANDEX - Forêt des Landes (France)	Été 2017	isoprène toluène monoterpènes terpénoïdes sesquiterpène	4,50 5,90 50,0 17,4 2,10	TD-GC-FID	<i>In situ</i>	Mermet et al. 2019 [147] Mermet et al. 2021 [190] Bsabes et al. 2020 [191]
Mesures aéroportées			(ppb)			
ARIA – Hebei (Chine)	Mai – juin 2016	Alcanes, alcènes / alcynes, aromatiques	6,16 1,68 1,27	Canister et GC-MSD/FID	<i>Ex situ</i>	Benish et al. 2020 [192]
Environnement intérieur			($\mu\text{g.m}^{-3}$)			
Projet BUMA - Bâtiments publics et maisons (France)	Étés - hivers 2007 et 2008	formaldéhyde (DNPH) acétaldéhyde (DNPH) toluène (GC-FID) xylènes (GC-FID) acétone (DNPH)	1,20 - 62,6 0,70 - 41,6 0,90 - 164 0,20 - 178 2,80 - 309	Cartouches DNPH et analyse par HPLC-UV Tubes Tenax et analyse par GC-FID	<i>Ex situ</i>	Missia et al. 2010 [193]
Bâtiment public (France)	Été - hiver 2019 / 2020	Composés aromatiques acides organiques aldéhydes alcools cétones terpènes composés halogénés	1,30 - 2,40 9,20 - 27,6 43,6 - 142 3,40 - 7,20 32,6 - 48,8 2,70 - 7,90 < LD - 13,1	Cartouches DNPH et analyse par HPLC-UV Tubes Tenax et analyse par GC-FID	<i>Ex situ</i>	Braish et al. 2023 [194]

On retrouve majoritairement parmi les instruments déployés deux techniques ; la TD-GC (*in* et *ex situ*) et la PTR-ToF-MS. Ces deux techniques ont en effet l'avantage de mesurer une gamme élargie de COV tels que des hydrocarbures insaturés, des composés aromatiques et des COVO.

I.4.2 Etudes des COV en chambre de simulation atmosphérique

Une chambre de simulation atmosphérique se présente sous la forme d'un grand réacteur fermé dans lequel on va étudier le devenir de polluants en les photolysant ou en les faisant réagir avec les principaux oxydants de l'atmosphère dans des conditions réalistes mais contrôlées. Il existe plusieurs types de chambres qui diffèrent selon certaines caractéristiques telles que le matériau, la taille, la forme, la source d'irradiation, la température et la pression [195].

Aujourd'hui en Europe, il existe une dizaine de chambres de simulation atmosphérique différentes qui étaient dans un premier temps réunies dans le cadre du programme européen appelé « EUROCHAMP ». Certaines d'entre elles ont désormais rejoint l'Infrastructure de Recherche ACTRIS (EUROPE/ERIC). Les trois plus grandes en terme de volume et bénéficiant d'une irradiation naturelle, sont listées dans le Tableau I-9. Elles présentent ainsi l'avantage de pouvoir mener des études dans des conditions qui se rapprochent encore plus de la réalité notamment avec une source lumineuse solaire [195].

Tableau I-9 : Chambres de simulation atmosphériques à source d'irradiation naturelle

Nom et lieu de la chambre	Irradiation Naturelle / artificielle	Matériaux	Volume (m ³)	Source lumineuse	Température	Référence
SAPHIR Jülich, Allemagne	Naturelle	éthylène propylène fluoré (FEP)	270	Soleil	Température ambiante	Rohrer et al. 2005 [196]
EUPHORE CEAM, Paterna, Espagne	Naturelle	éthylène propylène fluoré (FEP)	200	Soleil	Température ambiante	Zador et al. 2005 [197] Zador et al. 2006 [198]
HELIOS CNRS, Orléans, France	Naturelle - artificielle	éthylène propylène fluoré (FEP)	90	Soleil, Lampes UV	Température ambiante	Ren et al. 2017 [199]

Ces chambres sont très utilisées pour suivre les cinétiques et les mécanismes de réaction de divers gaz présents dans l'atmosphère en faisant varier les conditions ambiantes (irradiation, humidité, présence de précurseurs et concentrations des oxydants,...). En outre, les grandes chambres servent également de supports pour les campagnes de comparaison d'instruments analytiques. Elles permettent en effet d'introduire un ou plusieurs composés d'intérêt en contrôlant les conditions environnementales, tout en permettant aux différents instruments d'échantillonner simultanément l'air. Différentes campagnes d'inter-comparaison ont ainsi été réalisées ces dernières années telles que : les mesures d'oxydes d'azote [200], du formaldéhyde [201,202], d'espèces oxygénées [203–205], d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques [206,207] et des terpènes [208,209]. Ces études restent néanmoins relativement rares bien qu'elles soient utiles pour définir les bonnes pratiques de mesures des composés gazeux dans l'air, et pour réaliser des études préliminaires aux campagnes de terrain.

I.5 Objectifs de ce travail

L'origine de ce projet a émergé à la suite de l'achat d'un TD-GC(C2C16)-FID/MS, conçu par Chromatotec®, pour le laboratoire ICARE du CNRS d'Orléans. Cet instrument est composé de deux TD-GC-FID optimisés pour la mesure des COV de C₂ à C₆ et de C₆ à C₁₆ ainsi que d'un spectromètre de masse couplé à un des deux TD-GC-FID, permettant une double détection. Il avait été déployé une première fois en 2019 dans le cadre d'une campagne de mesures dans la station d'observation atmosphérique de Michlifén (Maroc). L'instrument avait fourni un très grand nombre de données, avec des résultats difficilement exploitables en l'état. Le traitement des données est en effet, une étape parfois très chronophage pour l'analyse des résultats et peut être optimisé.

Ce projet de thèse est donc issu d'une collaboration entre Chromatotec® et ICARE. Ses objectifs ont été d'optimiser et de valider les performances du système analytique. Il a s'agit ensuite d'automatiser le plus possible le traitement des données générées par les deux détecteurs. L'instrument a été déployé dans une nouvelle campagne de mesures de terrain et a finalement été utilisé lors d'une inter-comparaison en laboratoire avec une autre famille d'instruments de mesures des COV, les PTR-ToF-MS.

Chapitre II

Ce chapitre sera consacré à la description et au fonctionnement de l'instrument en ligne de chromatographie en phase gazeuse par désorption thermique avec détecteur à ionisation de flamme et spectromètre de masse (TD-GC-FID/MS), pour les composés possédant 2 à 16 atomes de carbone. Les différents composants du système seront tout d'abord décrits, puis les méthodes d'étalonnages des COV associées à cet appareil seront présentées.

Table des matières

II.1 Description du système	58
II.2 TD-GC pour l'analyse des C ₂ -C ₆	59
II.3 TD-GC pour l'analyse des C ₆ -C ₁₆	65
II.4 Détecteur MS	69
II.4.1 C ₂ -C ₆ MS	71
II.4.2 C ₆ -C ₁₆ MS	74
II.5 Générateurs de gaz	76
II.5.1 Générateur d'air zéro	76
II.5.2 Générateur d'hydrogène	76
II.6 Système d'étalonnage	77
II.6.1 Etalonnage interne	81
II.6.2 Etalonnage externe	82
II.6.3 Unité d'étalonnage liquide (LCU)	83
II.7 Conclusion	84

Chapitre II. Partie expérimentale : Présentation de l'Auto-TD-GC-FID/MS

Comme présentée dans le chapitre précédent, la chromatographie gazeuse par thermo-désorption est une technique largement employée pour l'analyse des COV dans l'atmosphère et ce, depuis de nombreuses années.

Deux types de détecteurs sont couramment couplés à cette technique, le détecteur par ionisation de flamme (FID) ainsi que le spectromètre de masse (MS). De Blas et al. [173] les ont comparé et ont montré qu'ils présentaient des avantages et des inconvénients qui leur sont propres, mais se complémentent bien. Le FID est en effet un détecteur de grande stabilité, linéarité et sensibilité, mais n'est pas spécifique, ce qui pose problème lors de coélutions de composés. Le MS quant à lui, permet l'identification moléculaire, mais peut manquer de stabilité et donc de fiabilité, surtout lors de longues périodes de mesures.

Cette complémentarité nous a poussés à utiliser ces deux techniques de détection, en parallèle, pour la mesure en ligne de composés possédant 2 à 16 atomes de carbone dans l'air ambiant.

II.1 Description du système

L'auto-TD-GC(C2-C16)-FID/MS présenté en Figure II-1, est un système composé de deux baies transportables pour la mesure de COV et COsV en ligne.



Figure II-1: Photo de la baie auto-TD-GC(C2C16)-FID/MS

Afin d'assurer une mesure fiable des composés volatils et semi-volatils, l'instrument est composé de deux modules indépendants conçus pour assurer la séparation de composés contenant 2 à 6 atomes de carbone (airmoVOC C2-C6, Chromatotec®, France), et contenant 6 à 16 atomes de carbone (airmoVOC C6-C16, Chromatotec®, France). Afin de faciliter son usage sur le terrain, le système est équipé de générateurs d'air zéro et d'hydrogène (airmopure

et hydroxychrom, Chromatotec®, France). Ainsi, lorsque les baies sont alimentées électriquement, l'instrument peut fonctionner de manière autonome pendant plusieurs mois. Enfin, un système d'étalonnage (airmoCal, Chromatotec®, France) ainsi qu'un spectromètre de masse (Det QMS, Chromatotec®, France) viennent compléter le système.

Un schéma simplifié, présenté en Figure II-2, montre les chemins empruntés par l'échantillon, l'air et l'hydrogène dans chaque module. Tout d'abord, l'échantillon est collecté par un tube en inox à 130 °C. Il passe ensuite dans le système d'étalonnage où il est séparé en deux lignes ; une en Téflon (PTFE) laissée à température ambiante vers le C₂-C₆, et la seconde en inox, chauffée à 130 °C, vers le C₆-C₁₆. Le débit total d'échantillonnage est de 50 mL.min⁻¹, et est généré à l'aide de pompes à membrane et de contrôleurs de débit massique (MFC) connectés à chaque TD-GC.

Le spectromètre de masse peut être connecté en parallèle, sélectivement à un des deux TD-GC, grâce à une vanne 4 voies chauffée à 200 °C.

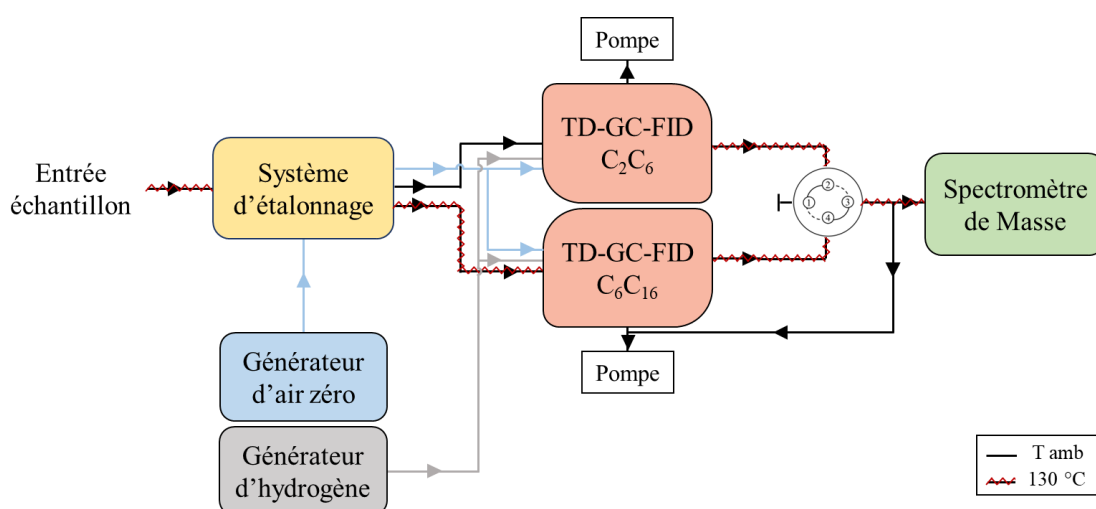


Figure II-2 : Schéma simplifié du système TD-GC(C₂C₁₆)-FID/MS

II.2 TD-GC pour l'analyse des C₂-C₆

Le premier TD-GC est optimisé pour l'analyse des composés légers (2 à 6 carbones). La Figure II-3 montre une vue en 3D de l'intérieur de l'analyseur. Ses dimensions sont de 48 x 73 x 18 cm³, ce qui est très inférieur aux chromatographes gazeux de laboratoire. Chacun de ses composants a donc été adapté en conséquence, pour rentrer dans le rack.

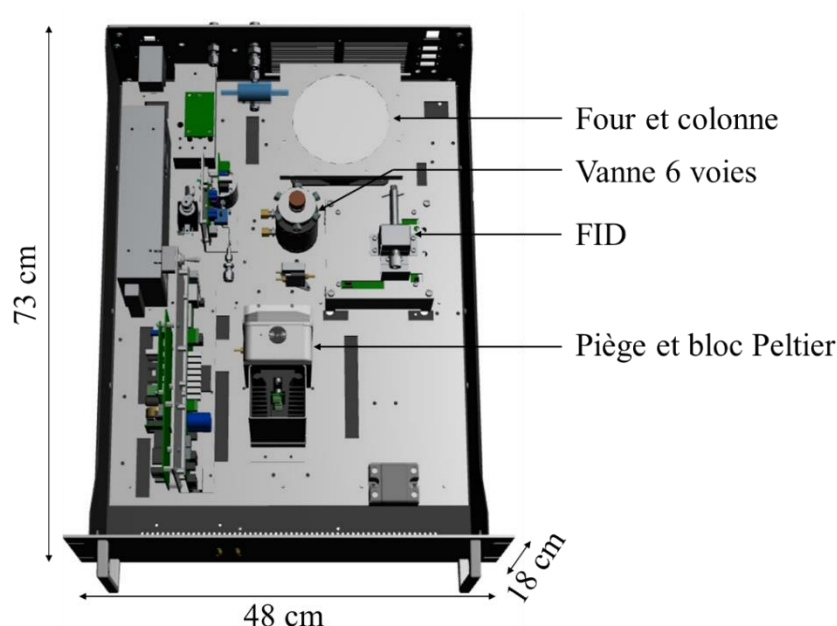


Figure II-3 : Modèle 3D de l'intérieur du TD-GC(C2C6)-FID

Le piège du TD-GC(C2C6)-FID (appelé C₂-C₆) est composé de 3 phases :

- Deux phases en noir de carbone graphité, appelées Carbotrap B et Carbotrap C : permettent de retenir les composés les plus lourds
- Une phase en tamis moléculaire de carbone, appelée Carboxen : permet de retenir les composés les plus légers [210].

L'une des spécificités de l'analyseur de C₂-C₆, est qu'un bloc à effet Peltier [211], maintenu à -10 °C pendant l'échantillonnage, est utilisé afin de refroidir le piège et d'assurer l'adsorption des composés légers à la phase Carboxen [210].

L'instrument possède une vanne six voies qui est alimentée par un vérin pneumatique avec deux positions ; l'« échantillonnage », où le piège froid est balayé par l'échantillon d'air permettant l'adsorption des composés, et l'« injection » où le piège est chauffé et balayé par le gaz vecteur (H₂) vers la colonne de séparation. Durant la période d'injection, le piège est chauffé pour assurer la désorption des composés.

La colonne capillaire est placée dans un four dont la température est programmée avec un gradient qui débute à la fin de la période de désorption thermique. Les composés sont ensuite élués selon leurs caractéristiques physico-chimiques (point d'ébullition et interactions avec la phase stationnaire de la colonne).

Enfin, le détecteur FID est placé en sortie de colonne. Celui-ci est constitué d'une flamme hydrogène/air dans laquelle les molécules possédant des atomes de carbone sont brûlées et ionisées. Les ions sont ensuite capturés à l'aide d'une électrode qui génère un signal électrique et un pic sur le chromatogramme.

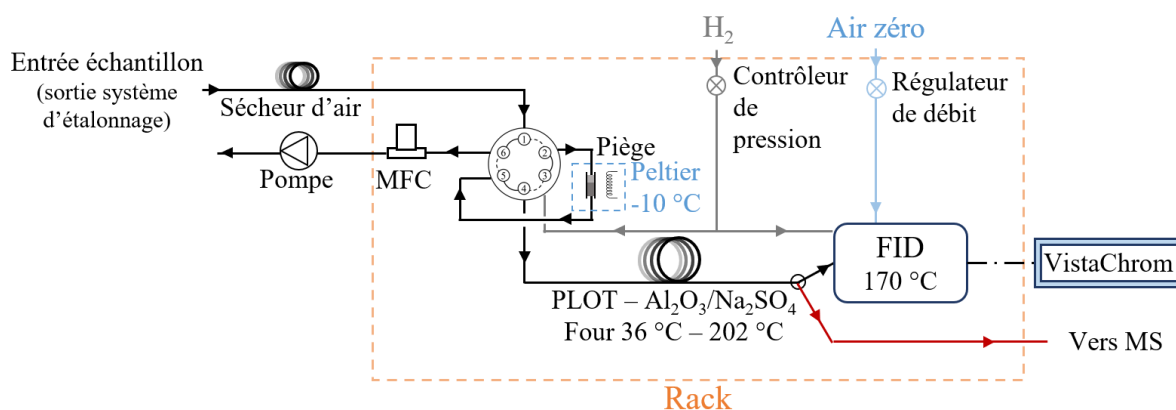


Figure II-4 : Schéma du TD-GC(C2C6)-FID

Lors de la période d'échantillonnage, 110 mL d'air sont introduits dans le système avec un débit de $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Comme montré dans la Figure II-4, l'échantillon passe dans un sécheur à perméation de type Nafion® (airmoDry, Chromatotec®, France) pour en retirer l'humidité et ainsi, diminuer le point de rosée de l'échantillon. La présence d'eau serait en effet problématique lors de la préconcentration dans le piège qui s'effectue à une température inférieure à 0°C . Il est donc nécessaire d'avoir un échantillon relativement sec pour éviter toute condensation dans le piège, puis dans la colonne. L'échantillon balaye ensuite le piège refroidi à -10°C pendant 30 minutes, permettant l'adsorption des composés dans celui-ci. Pendant ce temps, le gaz vecteur hydrogène est dirigé vers la colonne capillaire.

Dans un second temps, la vanne change de position et passe en mode « injection ». L'échantillon est désorbé thermiquement à 220°C pendant 4 minutes, puis balayé par le gaz vecteur (H_2) dans le sens opposé à celui de l'échantillonnage pour être injecté dans la colonne capillaire PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($25 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$). Cette colonne est conçue spécifiquement pour la séparation des hydrocarbures [212]. Elle ne peut en revanche pas retenir les composés polaires, ce qui la rend compatible avec l'ajout d'un sécheur à perméation [213]. Un gradient de température est ensuite appliqué pour assurer une bonne séparation des composés (de 36°C à 200°C en $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), puis les 200°C sont maintenus pendant 10 minutes avant de refroidir, afin de nettoyer la colonne avant le prochain cycle analytique. Un Y est placé en sortie de colonne, et l'échantillon est divisé en deux parties ; une vers le FID et l'autre vers la vanne 4 voies du MS.

Le FID, chauffé à 170°C , est balayé par $23 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'hydrogène et $180 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'air pour alimenter sa flamme et permettre la détection des molécules.

Le récapitulatif des paramètres instrumentaux importants pour le fonctionnement du $\text{C}_2\text{-C}_6$ est présenté dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du TD-GC(C2C6)-FID

Conditions instrumentales	
Echantillonnage	
Matériau du tube	PTFE
Température d'entrée	T _{ambiante}
Débit d'air sécheur à perméation	215 mL.min ⁻¹
Débit d'échantillonnage	12 mL.min ⁻¹
Volume d'échantillonnage	110 mL
Piège	Carboxen + Carbopack B + Carbopack C
Température piège	-10 °C
Débit de purge d'air bloc Peltier	30 mL.min ⁻¹
Thermo-désorption	220 °C pendant 4 min
Conditions GC	
Colonne capillaire	PLOT (25 m x 0,53 mm x 10 µm)
Gaz vecteur	H ₂
Pression en tête de colonne	171 hPa (soit ≈ 7 mL.min ⁻¹)
Programme du four	De 36 °C à 38 °C rampe de 2 °C.min ⁻¹ De 38 °C à 200 °C rampe de 10 °C.min ⁻¹ 200 °C maintenu pendant 10 min De 200 °C à 36 °C jusqu'au prochain cycle
Conditions FID	
Allumage	1,8 V
Débit d'air	180 mL.min ⁻¹
Débit d'hydrogène	23 mL.min ⁻¹
Température détecteur	170 °C
Temps (cyclique)	
Temps d'acquisition	10 min
Temps d'échantillonnage	30 min
Temps de cycle	40 min

L'acquisition des données du C₂-C₆ est contrôlée par le logiciel VistaChrom, et le retraitement des chromatogrammes est fait sur PeakViewer. Les interfaces de ces deux logiciels sont présentées en Annexe II.

La concentration des molécules détectées est déterminée selon une substance de référence. A partir de cette molécule, une constante appelée sensibilité de base (BS), propre à l'analyseur est déterminée. Pour le C₂-C₆, le *n*-butane (provenant d'un cylindre certifié qui sera présenté dans la section II.6.2) est choisi. Le calcul de la BS (a.u./ng) est le suivant (Équation II-1) :

$$BS = \frac{\bar{A}_{(n=6)} \times V_m \times 1000}{C \times V \times M} \quad \text{Équation II-1}$$

Avec, $\bar{A}$; l'aire moyenne du pic mesuré à 6 reprises de la substance de référence en a.u., V_m ; le volume molaire en L.mol⁻¹, C ; la concentration de la substance de référence en ppb, V ; le volume échantillonné en mL et M ; la masse moléculaire de la substance de référence en g.mol⁻¹.

Pour cet analyseur, les BS calculées étaient :

- BS_(maintenance du 09/06/2021) = 3261 a.u./ng ± 1 %
- BS_(maintenance du 13/07/2023) = 3037 a.u./ng ± 1 %

Afin d'identifier automatiquement les composés détectés, une base de données appelée table de substances est enregistrée dans le logiciel VistaChrom. Dans cette table sont enregistrés une fenêtre couvrant le temps de rétention théorique de chaque molécule, et le facteur de réponse par rapport à la substance de référence permettant de les quantifier. La table de substances FID du C₂-C₆ est présentée en Annexe III.

Ainsi, le calcul de la concentration C en ppb, de i composés, se fait selon l'Équation II-2 :

$$C_i = \frac{A_i \times RF_i \times V_m \times 1000}{BS \times V \times M_i} \quad \text{Équation II-2}$$

Avec, A ; l'aire du pic en a.u., RF ; le facteur de réponse, V_m ; le volume molaire en L.mol⁻¹, BS ; la sensibilité de base de l'analyseur en a.u/ng, V ; le volume échantillonné en mL et M ; la masse moléculaire en g.mol⁻¹.

La Figure II-5 montre un exemple de chromatogramme obtenu sur le C₂-C₆, d'une analyse d'un cylindre certifié contenant 100 ppb d'hydrocarbures, dilués à 7 ppb. La méthodologie de dilution sera présentée dans la section II.6.2 dédiée aux étalonnages.

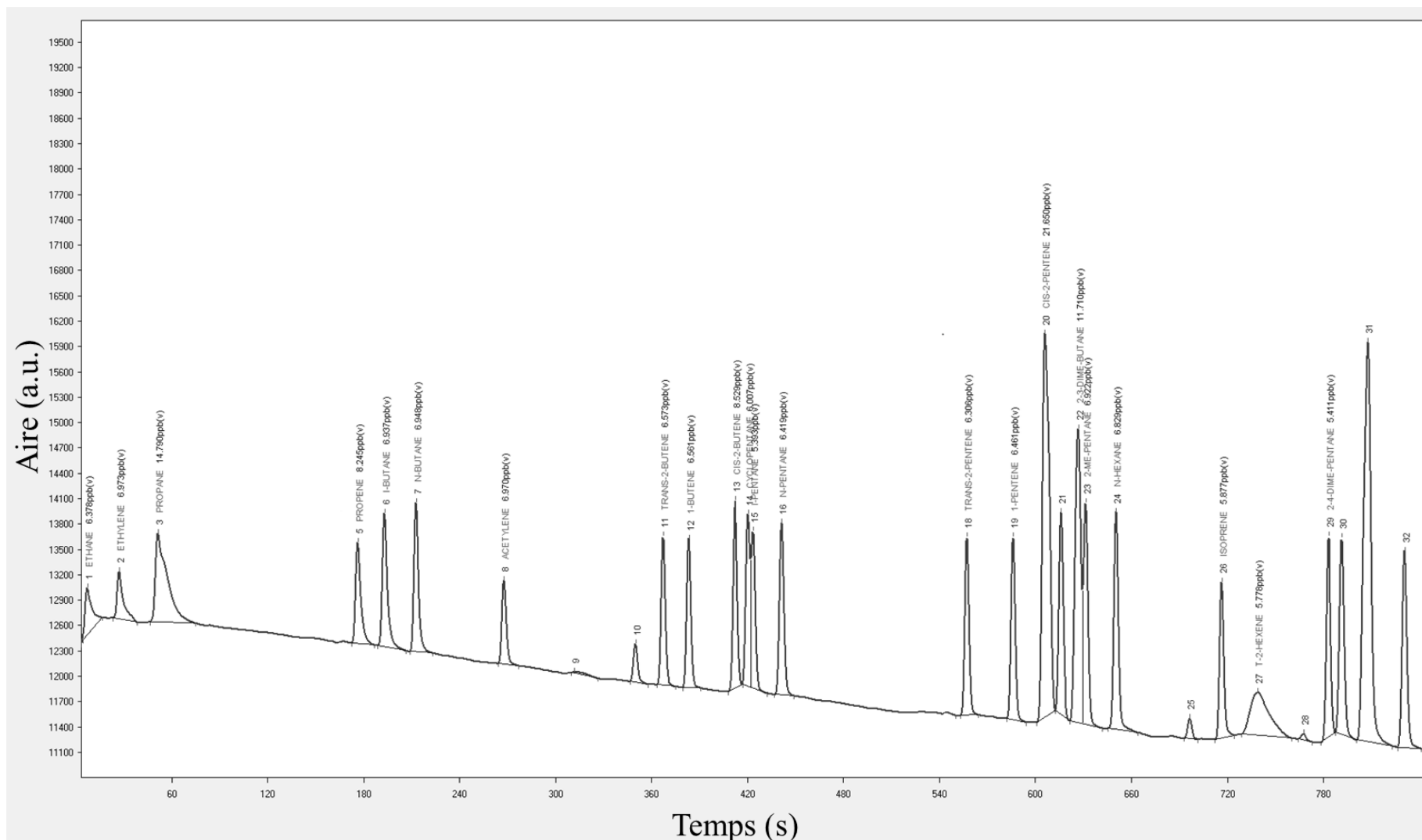


Figure II-5 : Exemple de chromatogramme FID sur le C₂-C₆

II.3 TD-GC pour l'analyse des C₆-C₁₆

Le second TD-GC est optimisé pour l'analyse des composés volatils plus lourds (6 à 16 carbones). La Figure II-6 montre une vue en 3D de l'intérieur du TD-GC(C₆C₁₆)-FID (appelé C₆-C₁₆).

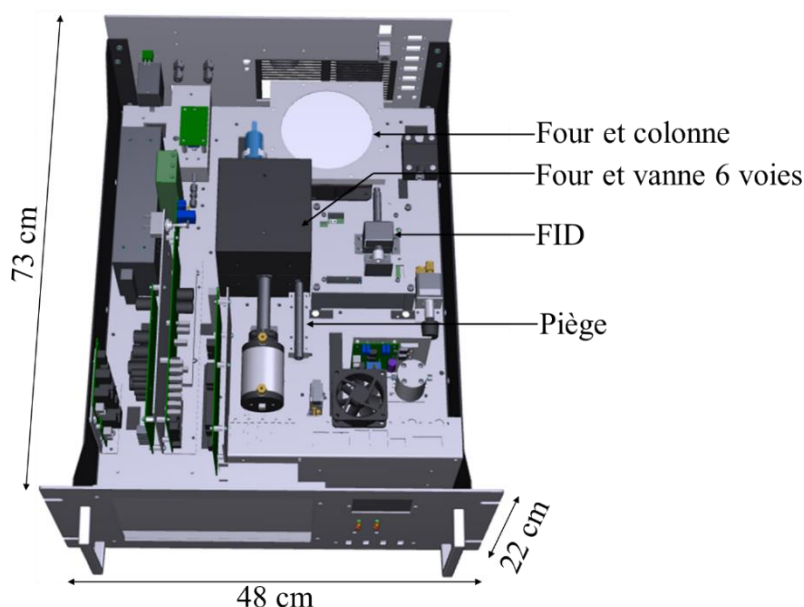


Figure II-6 : Modèle 3D de l'intérieur du TD-GC(C₆C₁₆)-FID

L'objectif principal du C₆-C₁₆ étant de détecter des COV avec une volatilité plus faible, certains composants de l'analyseur doivent être chauffés pour éviter toute condensation des molécules. Quelques différences sont donc à noter par rapport au C₂-C₆.

Tout d'abord, le piège n'est composé que de 2 phases en noir de carbone graphité, Carbotrap B et Carbotrap C. De plus, celui-ci est laissé à température ambiante durant l'échantillonnage. De ce fait, aucun système de séchage (Nafion®) n'est requis pour ce GC, ce qui est avantageux pour ne pas décomposer certains COV avant l'analyse.

Le matériau du tube d'échantillonnage est en acier inoxydable chauffé à 130 °C, tandis qu'il est en Téflon dans le C₂-C₆.

La vanne six voies, quant à elle, est chauffée dans un four (bloc noir) à 200 °C pour éviter la condensation des molécules. Elle fonctionne néanmoins de la même manière que pour le C₂-C₆, avec deux positions « échantillonnage » et « injection ».

La colonne capillaire est placée dans un four permettant une plus haute montée en température, et celle du détecteur FID est également plus élevée.

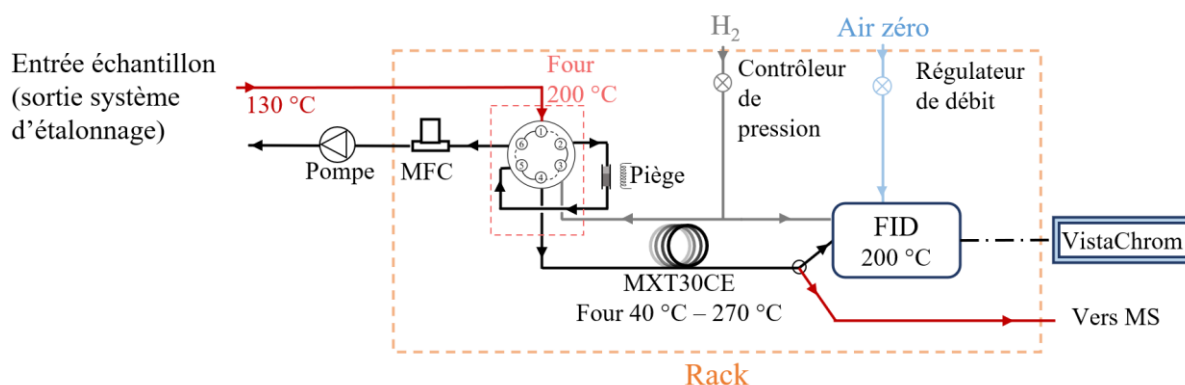


Figure II-7 : Schéma du TD-GC(C6C16)-FID

La Figure II-7 montre le fonctionnement du C₆-C₁₆. 1150 mL d'air sont introduits dans le système à 38 mL.min⁻¹, par un tube en inox chauffé à 130 °C. Puis l'air balaye le piège laissé à température ambiante pendant 30 minutes.

Lorsque la vanne change de position et passe en mode « injection », l'échantillon est désorbé thermiquement à 380 °C pendant 4 minutes, puis injecté dans la colonne capillaire MXT30CE (30 m × 0,28 mm × 1,0 μm). Pendant les 7 premières minutes, le four est programmé de 40 °C à 50 °C. Ensuite, différents gradients de température, dont le détail est présenté dans le Tableau II-2 sont appliqués jusqu'à 270 °C. Cette dernière valeur est maintenue 3 minutes avant d'entamer le refroidissement du four jusqu'à 40 °C pour le prochain cycle. De la même manière que pour le C₂-C₆, un Y est placé en sortie de colonne, pour diviser l'échantillon entre le FID et le MS.

Ce FID est chauffé à 200 °C, et balayé par 27 mL.min⁻¹ d'hydrogène et 180 mL.min⁻¹ d'air pour alimenter sa flamme.

Le récapitulatif des paramètres instrumentaux importants pour le fonctionnement du C₆-C₁₆ est présenté dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du TD-GC(C6C16)-FID

Conditions instrumentales	
Echantillonnage	
Matériau du tube	Inox
Température d'entrée	130 °C
Débit d'échantillonnage	38 mL.min ⁻¹
Volume d'échantillonnage	1150 mL
Piège	Carbopack B + Carbopack C
Température piège	T _{ambiante}
Thermo-désorption	380 °C pendant 4 min
Conditions GC	
Colonne capillaire	MXT30CE (30 m x 0,28 mm x 1,0 µm)
Gaz vecteur	H ₂
Pression en tête de colonne	410 hPa (soit ≈ 4 mL.min ⁻¹)
Programme du four	De 40 °C à 50 °C rampe de 2 °C.min ⁻¹ De 50 °C à 80 °C rampe de 10 °C.min ⁻¹ De 80 °C à 220 °C rampe de 15 °C.min ⁻¹ De 220 °C à 230 °C rampe de 2 °C.min ⁻¹ de 230 °C à 270 °C rampe de 9 °C.min ⁻¹ De 270 °C à 40 °C jusqu'au prochain cycle
Conditions FID	
Allumage	1,8 V
Débit d'air	180 mL.min ⁻¹
Débit d'hydrogène	27 mL.min ⁻¹
Température détecteur	200 °C
Temps (cyclique)	
Temps d'acquisition	10 min
Temps d'échantillonnage	30 min
Temps de cycle	40 min

Le C₆-C₁₆ est contrôlé par le logiciel VistaChrom, et le retraitement des chromatogrammes est fait sur PeakViewer. L'électronique de ce GC est utilisée pour la synchronisation des différents modules du système.

Comme pour le premier analyseur, la concentration des molécules du C₆-C₁₆ est déterminée selon une substance de référence. Ici, le benzène (provenant d'un cylindre certifié qui sera présenté dans la section II.6.2) est choisi. Le calcul de la BS (a.u./ng) est le même que celui de l'Équation II-1.

Pour cet analyseur, les BS calculées étaient :

- BS_(maintenance du 09/06/2021) = 4210 a.u./ng ± 1 %
- BS_(maintenance du 13/07/2023) = 4040 a.u./ng ± 1 %

La table de substances FID propre au C₆-C₁₆ est présentée en Annexe IV. Le calcul de la concentration en ppb des composés se fait selon l'Équation II-2.

La Figure II-8 montre un exemple de chromatogramme obtenu sur le C₆-C₁₆, avec une analyse d'un cylindre certifié contenant 100 ppb d'hydrocarbures, dilués à 7 ppb (section II.6.2).

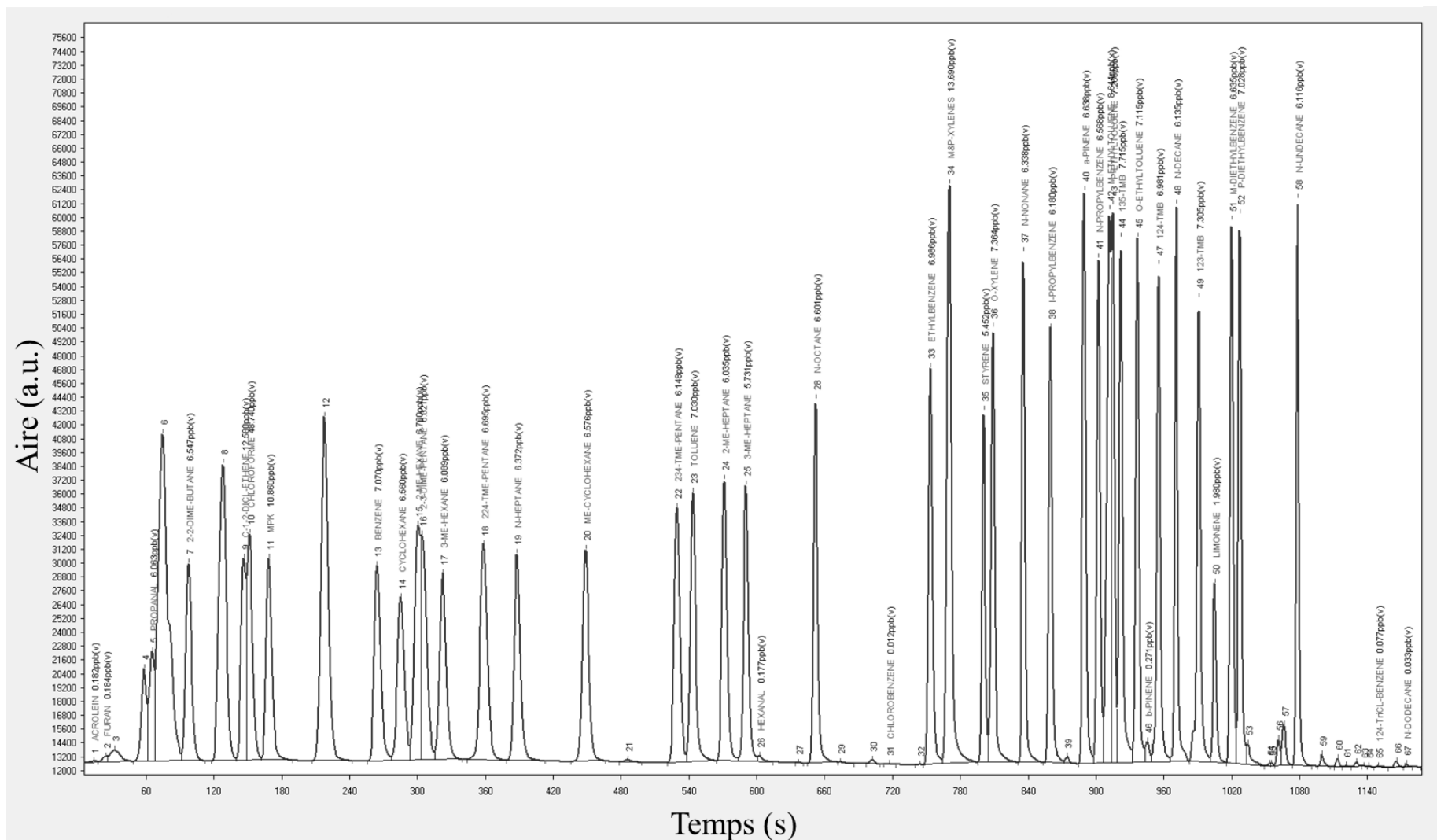


Figure II-8 : Exemple de chromatogramme FID sur le C₆-C₁₆

II.4 Détecteur MS

Un spectromètre de masse est couplé sélectivement à l'un des TD-GC, à l'aide d'une vanne de multiplexage électrique placée en amont du MS (Figure II-9). Celle-ci est reliée aux instruments par deux lignes de transfert distinctes (chauffées à 200 °C) connectées en sortie des colonnes capillaires de chaque GC.

Selon la méthode choisie, la vanne, placée dans un four à 200 °C, pivote pour relier le C₂-C₆ ou le C₆-C₁₆ au spectromètre de masse. Ainsi, une mesure en parallèle FID/MS est effectuée pour l'un des deux instruments.

Le débit provenant des TD-GC est de 0,4 mL.min⁻¹. Ce débit est optimisé pour assurer une bonne sensibilité des deux détecteurs (FID et MS) notamment pour les composés les plus lourds. Parmi les 0,4 mL.min⁻¹ débités, seul 0,1 mL.min⁻¹ atteint le MS car un MFC, placé avant l'entrée du détecteur, divise et récupère une partie du flux. Cette étape est indispensable pour assurer d'une part, une bonne résolution des pics et, d'autre part, une sensibilité correcte des composés lourds dans le spectromètre.

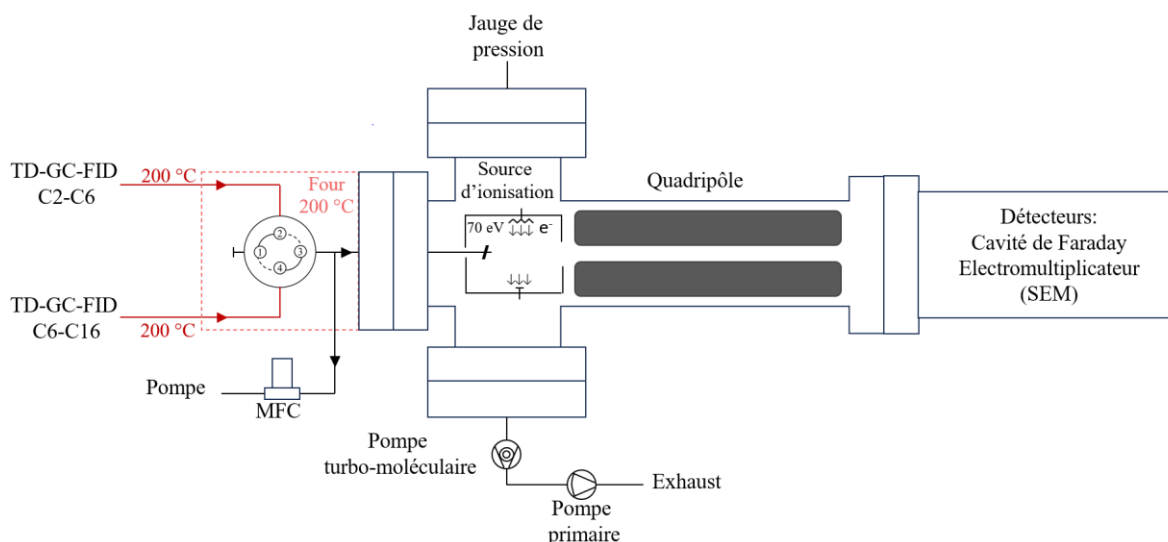


Figure II-9 : Schéma du spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est un simple quadripôle avec ionisation par impact électronique. Avec cette méthode, les molécules analysées sont bombardées par des électrons émis par un filament en tungstène. Lorsque l'énergie cinétique de ces électrons est suffisante, ceux-ci vont arracher un électron à la molécule pour former l'ion M⁺ selon l'équation suivante (19) :



Selon l'énergie d'ionisation appliquée, l'ion moléculaire se fragmente de façon reproductible. Dans le cas du spectromètre de masse utilisé, une énergie de 70 eV a été choisie car, étant la plus commune, elle permet l'identification par comparaison de spectre de masse en bibliothèque (NIST).

Les fragments générés sont ensuite séparés dans le quadripôle selon leur masse m/z . En appliquant un champ électrique quadripolaire entre 4 électrodes parallèles, seuls les ions avec une certaine gamme de m/z pourront passer à travers le système jusqu'au détecteur.

Enfin, deux types de technologies sont utilisés pour la détection des fragments ioniques :

- La cavité de Faraday : un piège à électrons permettant de déterminer le nombre d'ions ou d'électrons détectés grâce au courant directement généré par ceux-ci. Ce détecteur est uniquement utilisé pour les réglages du quadripôle et de la chambre d'ionisation.
- Le détecteur multiplicateur d'électrons secondaires (SEM) : Lorsque les ions rencontrent une surface solide, ils vont émettre des électrons dont l'énergie cinétique va être accélérée via un champ électrique. Puis, lorsque ces électrons entrent en collision avec une électrode (appelée dynode), ils vont à leur tour produire des électrons secondaires. Dans le SEM, ces dynodes sont placées en cascade de sorte à augmenter considérablement le nombre d'électrons détectés. Ce détecteur permet un gain de 10^2 ampères (A) par rapport au Faraday.

Le vide dans le spectromètre de masse est obtenu à l'aide de deux pompes. Une pompe à membrane est tout d'abord actionnée afin d'atteindre un vide primaire suffisant au démarrage de la pompe turbo-moléculaire. Le vide obtenu dans l'enceinte est d'environ 5.10^{-6} mbar en air et 1.10^{-6} mbar en dihydrogène. Une jauge de pression est utilisée pour vérifier que le vide est suffisant pour l'allumage du filament et du SEM.

Le MS choisi était initialement conçu pour réaliser des analyses dites « *in process* », c'est-à-dire, pour de la production industrielle. Ce système possède donc 2 filaments installés dans la source d'ionisation ce qui permet de les interchanger (via le logiciel) lorsque l'un des deux ne fonctionne plus.

Le Tableau II-3, récapitule les conditions instrumentales importantes au fonctionnement du spectromètre de masse.

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des conditions instrumentales utilisées pour le fonctionnement du spectromètre de masse

Conditions instrumentales	
Ligne de transfert	métal désactivé
Diamètre interne	0,28 mm
Température	200 °C
Tube d'entrée	silice désactivée
Diamètre interne	0,05 mm
Température	200 °C
Source	
Energie d'ionisation	70 eV
Température	170 °C
Courant du filament	3,8 A
Détecteur	
Mode Scan	35 - 170 uma
Voltage SEM	1000 V
Résolution	1200 V

L'électronique de chauffe et celle des débits du spectromètre de masse sont contrôlées par le logiciel VistaChrom, l'acquisition des données par Proximass et le retraitement des chromatogrammes est réalisé sur VistaMS. Les interfaces de ces logiciels sont présentées en Annexe V.

Avec le spectromètre de masse, la quantification des molécules est faite en mesurant l'intensité du pic généré par un ion appelé « ion cible ». Le but étant de choisir l'ion le plus spécifique possible à la molécule afin d'éviter les interférences dues à certaines coélutions.

Pour déterminer la concentration, la même substance de référence que pour les FID est utilisée : le *n*-butane et le benzène pour le C₂-C₆ et le C₆-C₁₆ respectivement. A partir de ces molécules, les BS (A.ng⁻¹) sont calculées selon l'Équation II-3 :

$$BS = \frac{I \times V_m \times 1000}{C \times V \times M} \quad \text{Équation II-3}$$

Avec, *I* ; l'intensité du pic de l'ion spécifique à la substance de référence en A, *V_m* ; le volume molaire en L.mol⁻¹, *C* ; la concentration de la substance de référence en ppb, *V* ; le volume échantillonné en mL et *M* ; la masse moléculaire de la substance de référence en g.mol⁻¹.

II.4.1 C₂-C₆ MS

Lorsque le C₂-C₆ est couplé au spectromètre de masse, les BS calculées étaient :

- BS_(maintenance du 11/06/2021) = 8,54.10⁻¹² A.ng⁻¹ ± 1 %
- BS_(maintenance du 19/07/2023) = 2,99.10⁻¹² A.ng⁻¹ ± 1 %

Une table de substances propre au détecteur MS est présente dans le logiciel VistaMS. Dans cette table sont enregistrés, des fenêtres couvrant les temps de rétention théoriques, le rapport *m/z* de l'ion « cible » utilisé pour la quantification et le facteur de réponse par rapport à la substance de référence (*n*-butane) de chaque molécule. La table de substances MS du C₂-C₆ est présentée en Annexe VI.

Ainsi, le calcul de la concentration *C* en ppb de *i* composés se fait selon l'Équation II-4 :

$$C_i = \frac{I_i \times RF_i \times V_m \times 1000}{BS \times V \times M_i} \quad \text{Équation II-4}$$

Avec, *I* ; l'intensité du pic en A, *RF* ; le facteur de réponse, *V_m* ; le volume molaire en L.mol⁻¹, *BS* ; la sensibilité de base de l'analyseur en A.ng⁻¹, *V* ; le volume échantillonné en mL et *M* la masse moléculaire en g.mol⁻¹.

La méthode d'analyse du MS pour le C₂-C₆ est une mesure par détection d'ions multiples (MID). C'est-à-dire que seuls les ions « cibles » des molécules de la table de substances sont détectés. Le Tableau II-4 montre la liste des ions sélectionnés pour la méthode MID. Cette méthode a été choisie pour ce module car les *m/z* de certains composés interfèrent avec les ions de l'air ambiant, ce qui diminue grandement le rapport de signal/bruit augmentant ainsi les limites de détections. En ne sélectionnant pas ces ions, on améliore donc la sensibilité.

Tableau II-4 : Liste des ions sélectionnés pour la méthode MID du C₂-C₆

N°	m/z
1	25
2	26
3	35
4	39
5	41
6	42
7	49
8	54
9	56
10	61
11	62
12	78
13	85
14	101

La Figure II-10 montre le chromatogramme MS correspondant à la même mesure que sur la Figure II-5.

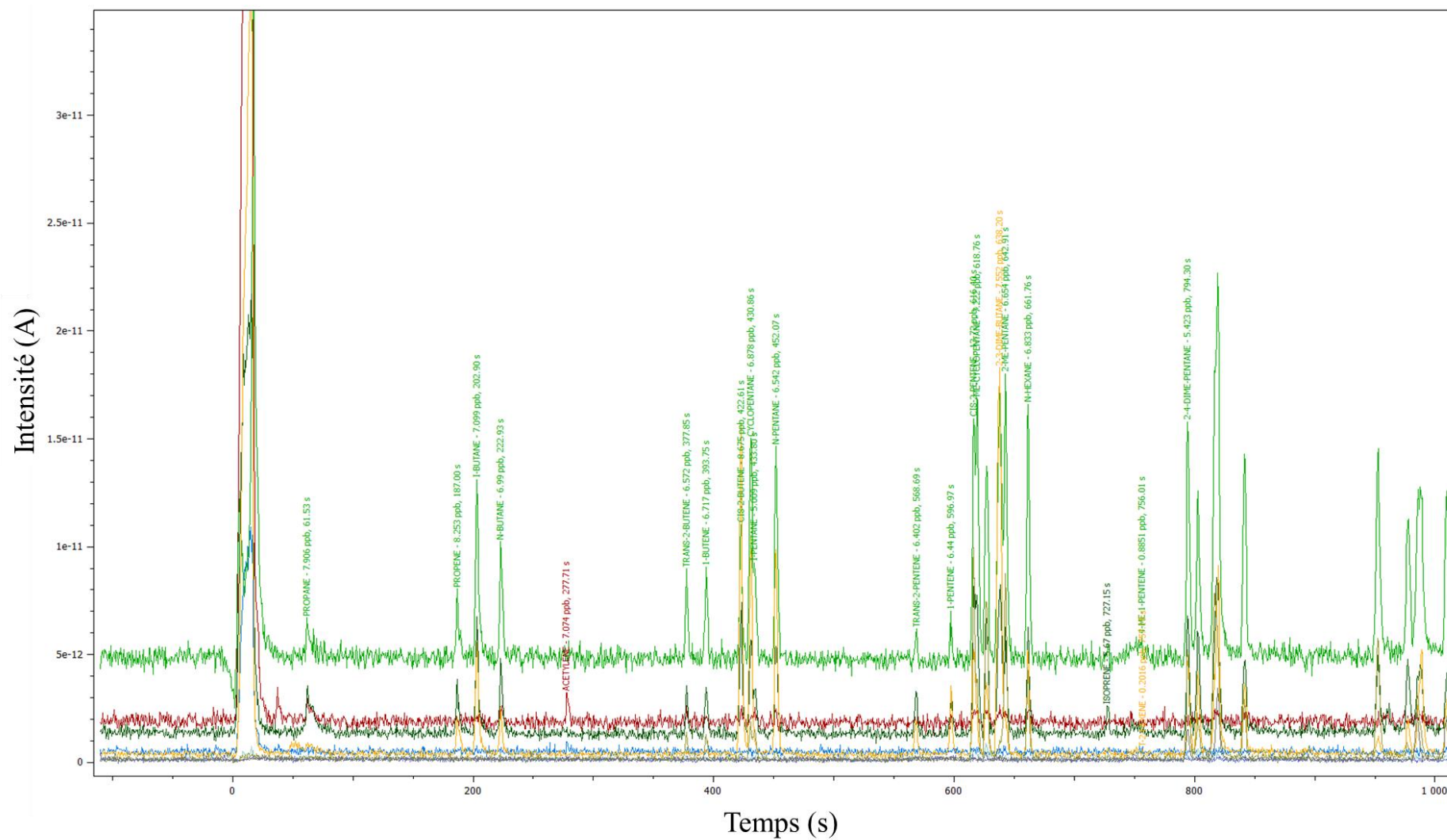


Figure II-10 : Exemple de chromatogramme MS sur le C₂-C₆

II.4.2 C₆-C₁₆ MS

Lorsque le C₆-C₁₆ est couplé au spectromètre de masse, les BS calculées étaient :

- $BS_{\text{(maintenance du 11/06/2021)}} = 1,53.10^{-11} \text{ A.ng}^{-1} \pm 1 \%$
- $BS_{\text{(maintenance du 19/07/2023)}} = 9,21.10^{-12} \text{ A.ng}^{-1} \pm 1 \%$

La table de substances MS du C₆-C₁₆ contenant la fenêtre de temps de rétention, l'ion « cible » et le facteur de réponse de chaque molécule est présentée en Annexe VII.

La méthode d'analyse du MS pour le C₆-C₁₆ est une mesure en mode « *scan* » des ions de m/z 35 à 170. Ici, le mode scan est sélectionné car il y a une plus grande probabilité de détecter des composés non identifiés. Ceux-ci ont donc besoin de leur spectre de masse entier afin d'être caractérisés.

La Figure II-11 montre le chromatogramme MS correspondant à la même mesure que sur la Figure II-8.

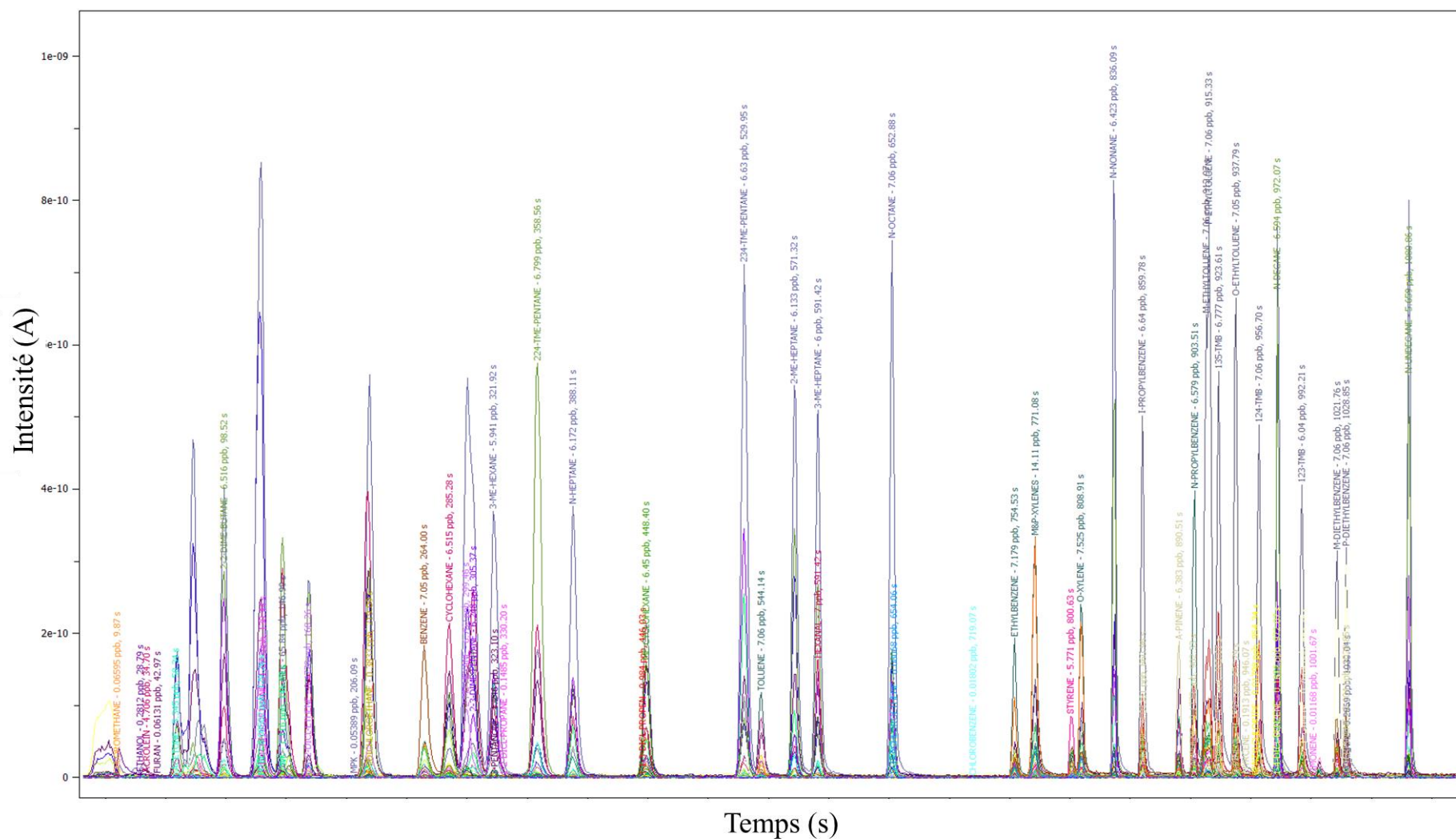


Figure II-11 : Exemple de chromatogramme MS sur le C₆-C₁₆

II.5 Générateurs de gaz

Deux générateurs de gaz sont utilisés pour l'ensemble du système TD-GC(C2C16)-FID/MS.

II.5.1 Générateur d'air zéro

Le générateur d'air zéro (airmopure, Chromatotec®, France) permet de fournir de l'air purifié à l'intégralité du système. Cet air est tout d'abord utilisé à la combustion de l'hydrogène pour la flamme de chaque détecteur FID. Dans le système d'étalonnage, il sert également à la dilution des tubes à perméation dans le four (présentés dans la section II.6.1). Pour ces deux utilisations, l'air généré doit être le plus sec et avec le moins de COV possible afin d'éviter les interférences de COV lors de l'analyse.

Le fonctionnement du générateur d'air zéro consiste en un compresseur (sans huile) qui s'actionne automatiquement pour alimenter un réservoir d'air avec une pression comprise entre 5 et 8 bars. L'air est ensuite séché à travers une membrane (point de rosée < -10 °C) et purifié via un catalyseur (345 °C). Une pression comprise entre 3 et 4 bars est ensuite délivrée aux différents instruments.

La teneur en COV totaux est mesurée expérimentalement en mesurant la somme des COV détectés lorsque l'air zéro est analysé. Cette teneur est inférieure à 0,1 µg.m⁻³ pour chaque TD-GC.

Le compresseur d'air permet aussi d'actionner toutes les vannes pneumatiques du système. L'air purifié n'étant pas nécessaire dans ce cas, un bypass du catalyseur et du sécheur est fait.

II.5.2 Générateur d'hydrogène

Le générateur d'hydrogène est utilisé pour fournir le gaz de combustion pour la flamme des FID et le gaz vecteur dans la colonne chromatographique. La Figure II-12 montre son fonctionnement.

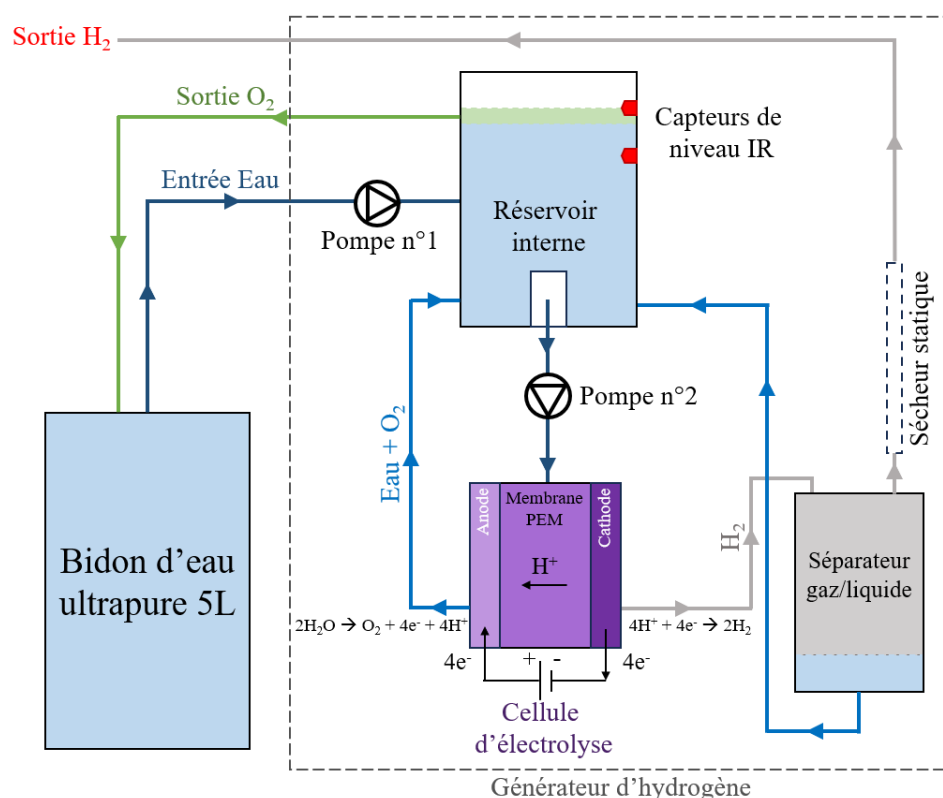
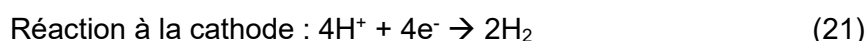
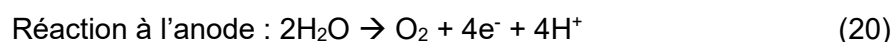


Figure II-12 : Schéma du générateur d'hydrogène

Une première pompe aspire l'eau ultrapure provenant d'un bidon placé à l'extérieur du générateur afin d'alimenter le réservoir interne et de garder un niveau de liquide compris entre les deux capteurs infrarouges. Une seconde pompe aspire l'eau de ce réservoir vers la cellule d'électrolyse monocouche contenant une membrane échangeuse de protons (PEM). L'électrolyse de l'eau se produit ensuite selon les équations suivantes ((20),(21)):



Les produits de réaction à l'anode (dioxygène et eau) sont redirigés vers le réservoir interne, puis le dioxygène est expulsé dans le bidon externe.

L'hydrogène humide produit à la cathode est quant à lui récupéré, séché une première fois grâce à un séparateur gaz/liquide, puis une seconde fois via un sécheur statique membranaire.

Enfin, l'hydrogène sec (99,9999 %, point de rosée < -20 °C) sort du générateur avec une pression régulée de 4 bars.

II.6 Système d'étalonnage

Le dernier composant de l'auto-TD-GC-FID/MS est un système d'étalonnage (appelé airmoCal, Chromatotec®, France). Il est placé en amont des deux TD-GCs (Figure II-2) pour que différents modes d'analyses puissent être réalisés. Une vue 3D de cet instrument est montré dans la Figure II-13.

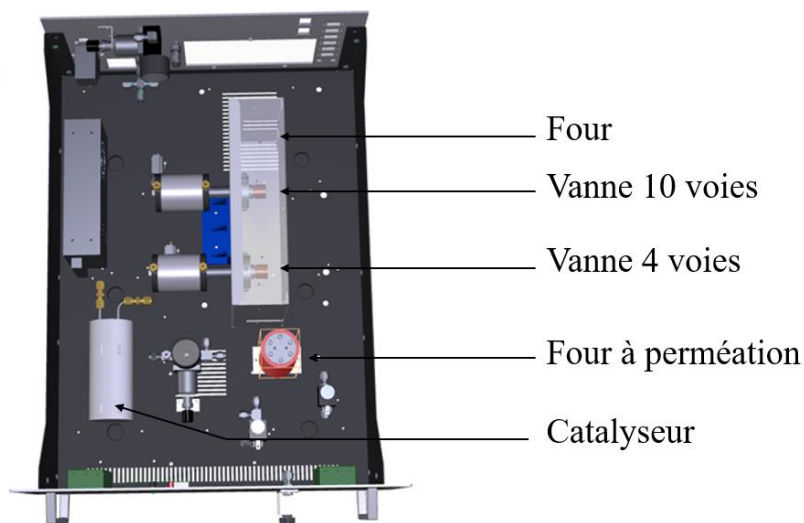


Figure II-13 : Modèle 3D de l'intérieur du système d'étalonnage

Tout d'abord, le catalyseur, permettant de purifier l'air provenant du compresseur, est placé dans le système d'étalonnage afin de pouvoir contrôler sa température (345 °C). Ainsi, l'air zéro généré est en partie distribué aux TD-GCs mais également utilisé pour l'étalonnage par tube à perméation.

Un four à perméation est installé dans cet instrument. Dans ce four chauffé, des tubes à perméation de différents composés émettent des taux connus en fonction de la température. Ce four est constamment balayé avec un débit d'air appelé « débit permanent ».

Enfin, deux vannes pneumatiques de 4 et 10 voies sont placées dans un four chauffé à 200 °C. Ces vannes sont utilisées pour sélectionner les différentes méthodes d'analyses possible avec le système d'étalonnage, à savoir les modes : échantillon, étalonnage avec tubes à perméation, étalonnage avec cylindre. La Figure II-14, montre les chemins empruntés pour ces trois modes d'analyse.

Dans ce schéma, le débit d'air provenant du compresseur est présenté. Celui-ci passe par le catalyseur puis est divisé en deux flux. Le premier, régulé à 3 bars, est dirigé vers les TD-GCs pour alimenter les flammes des détecteurs FID. Le second, à environ 0,4 bar, est utilisé pour ajuster le débit pour l'étalonnage avec tubes à perméation.

Dans le premier mode, les deux vannes pneumatiques sont en position de repos et les électrovannes EV1 et EV2 sont fermées. Ainsi, l'échantillon (vert) est directement entraîné vers les deux TD-GCs, alors que toutes les autres arrivées (« entrée cylindre » et « four à perméation ») sont bloquées ou redirigées vers la purge.

Dans le mode étalonnage avec tube à perméation, le débit d'air (violet) provenant du compresseur passe par le catalyseur et le régulateur de pression à 0,4 bar puis est divisé en deux parties. Le débit dit « permanent » passe dans le four à perméation à 42 mL.min⁻¹ afin de se charger en composés standards. Le second, appelé « débit de dilution », de 178 mL.min⁻¹, passe par l'électrovanne EV1 ouverte. Ces deux flux se rejoignent et sont mélangés dans la chambre de dilution. Dans la mesure où le débit total sortant de la chambre (220 mL.min⁻¹) est largement supérieur au débit de prélèvement des deux TD-GCs (50 mL.min⁻¹), une partie du

flux est redirigée vers la purge. L'autre part passe par les vannes pneumatiques ouvertes et est entraînée vers les TD-GCs. Pendant ce temps, les autres entrées sont bloquées.

Enfin, dans le mode étalonnage par cylindre, un cylindre de gaz externe est connecté au système d'étalonnage avec une pression de 1 bar via « l'entrée cylindre ». Ici, les vannes pneumatiques sont activées, ainsi que l'électrovanne EV2. Le débit de gaz (orange) est en partie dirigé vers les deux TD-GCs, tandis que les autres entrées sont bloquées. De la même manière que pour le mode précédent, le débit du cylindre étant supérieur au débit de prélèvement, le surplus est dirigé vers la purge. Pour utiliser ce mode, le cylindre doit être dans la gamme de concentration acceptée par l'analyseur (par exemple dans notre cas de quelques ppb). Aucune bouteille avec de telles concentrations n'étant à disposition au laboratoire, un système de dilution externe connecté à l'entrée échantillon a été utilisé pour réaliser les étalonnages de l'appareil.

Les deux premiers modes ont donc permis d'étalonner l'appareil avec des objectifs différents :

- La méthode échantillon connectée à un système de dilution externe (présenté en section II.6.2) est appelée « étalonnage externe ». Avec cette méthode, un cylindre certifié est dilué grâce au système de dilution à différentes concentrations afin d'obtenir une gamme d'étalonnage qui servira à étudier les performances de l'appareil.
- L'étalonnage avec tube à perméation est appelé « étalonnage interne » car toujours présent et disponible dans le système. Il permet de contrôler la fiabilité des analyses et la stabilité de l'instrument dans le temps, notamment sur le terrain, et lorsqu'il est difficile d'utiliser un cylindre externe. Cette méthode reste en revanche moins fiable que la précédente car seuls quatre composés sont utilisés avec des incertitudes de concentrations supérieures à celles des cylindres certifiés.

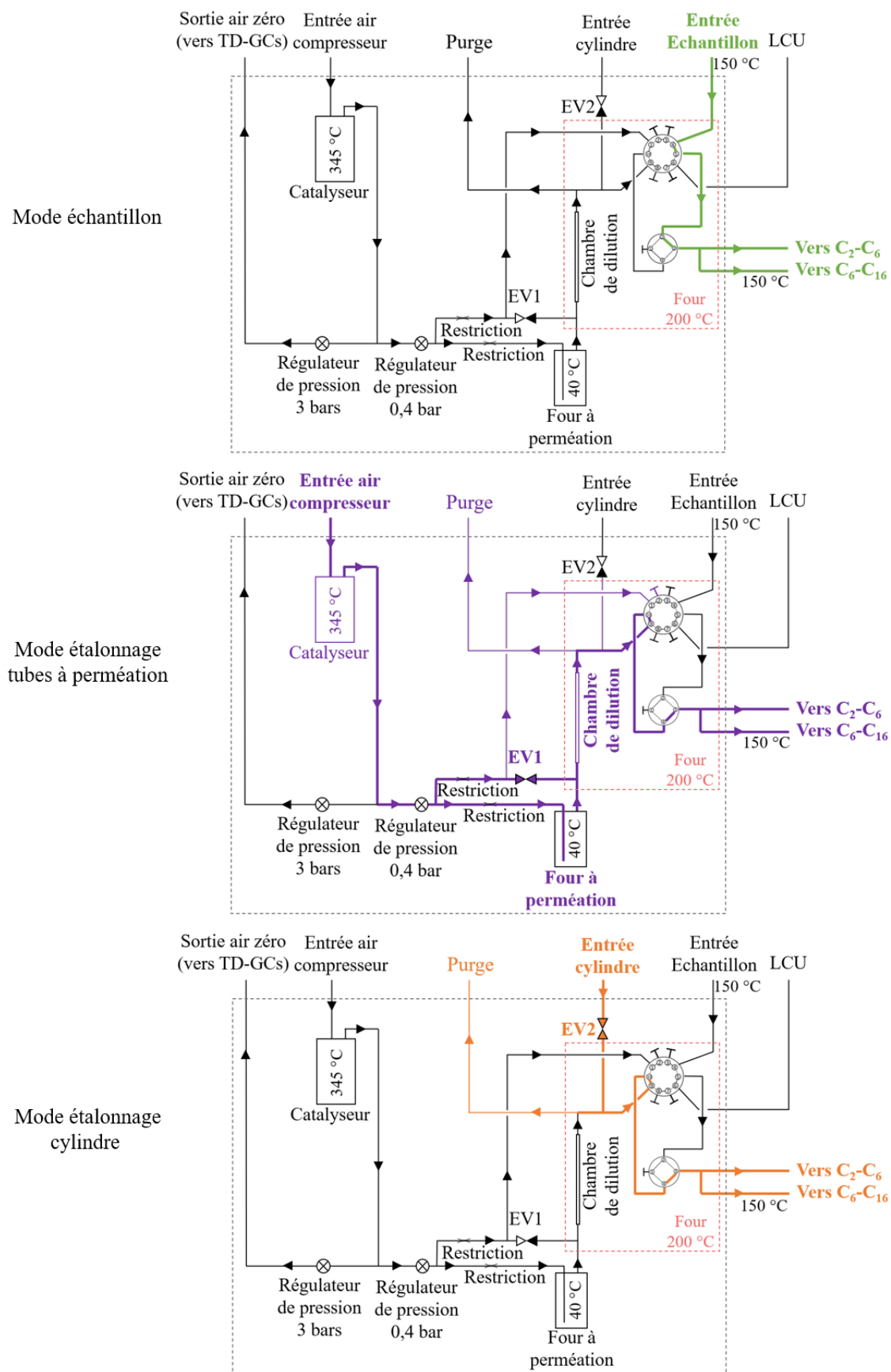


Figure II-14 : Schémas du fonctionnement du système d'étalonnage selon les 3 modes d'analyses : échantillon, étalonnage tubes à perméation et étalonnage cylindre

II.6.1 Etalonnage interne

Comme présenté précédemment, l'étalonnage interne correspond à un étalonnage avec tubes à perméation. Un tube à perméation contient quelques millilitres de composé pur et une membrane perméable aux solvants qui, à une température donnée, libère une certaine quantité de composé par unité de temps. Cette valeur est appelée taux de perméation et est certifiée par Chromatotec®.

Dans le TD-GC-FID/MS, quatre tubes contenant : *n*-butane, *n*-hexane, benzène et *n*-décane, sont utilisés. Les deux premiers composés sont dédiés pour le contrôle du C₂-C₆, et les trois derniers pour celui du C₆-C₁₆. Le *n*-hexane sert à comparer les résultats des deux modules. Les certificats d'analyses de ces composés sont en Annexe VIII.

La température du four à perméation est régulée à 40 °C afin de contrôler le taux de perméation des tubes.

D'après les taux de perméation donnés et le débit total de dilution du four à perméation, la concentration attendue en ppb des composés peut être calculée selon l'Équation II-5 :

$$C = \frac{PR \times V_m \times 1000}{D_{dil} \times M} \quad \text{Équation II-5}$$

Avec, PR ; le taux de perméation en ng.min⁻¹, V_m ; le volume molaire en L.mol⁻¹, D_{dil} ; en mL.min⁻¹ et M ; en g.mol⁻¹.

Tableau II-5 : Calculs des concentrations attendues des tubes à perméation à 40 °C

	<i>n</i> -butane	<i>n</i> -hexane	benzène	<i>n</i> -décane
Taux de perméation à 40 °C (ng.min ⁻¹)	12,1	9,1	11,1	4,4
Précision (%)	10	10	10	10
Débit total de dilution (mL.min ⁻¹)	220	220	220	220
Concentration (ppb)	22,7	11,5	15,5	3,37
Précision (ppb)	2,3	1,2	1,5	0,3

La Figure II-15, montre les concentrations obtenues sur les détecteurs FID et MS, lors de 8 mesures d'étalonnage interne. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types dus aux répétitions des mesures. Pour chaque composé, les concentrations entrent dans la gamme attendue calculée à l'aide du taux de perméation.

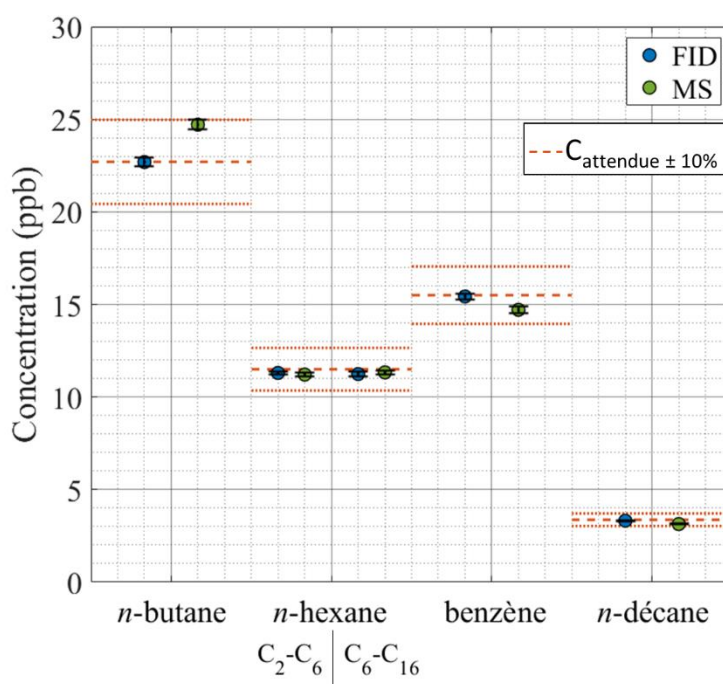


Figure II-15 : Concentrations de l'étalonnage interne

II.6.2 Etalonnage externe

L'étalonnage externe est réalisé, dans notre cas, via l'entrée échantillon pour pouvoir faire plusieurs points de concentrations. Il est en effet plus difficile d'utiliser l'entrée cylindre en utilisant un système de dilution externe, car cela nécessite une synchronisation parfaite entre la méthode de dilution et celle de l'appareil (ouverture électrovanne).

Le système de dilution est composé de deux contrôleurs de débit massique (Chromatotec®, France) :

- « MFC cylindre » connecté au cylindre certifié ouvert à 2 bars. Ce MFC laisse passer un débit compris entre 0 et 10 mL.min⁻¹ ($\pm 1\%$ d'exactitude sur la gamme 5 % - 100 %).
- « MFC dilution » connecté à de l'air zéro ouvert à 3 bars. Ce MFC laisse passer un débit compris entre 0 et 1000 mL.min⁻¹ ($\pm 1\%$ d'exactitude sur la gamme 5 % - 100 %).

Une chambre de dilution composée d'un tube de diamètre 1/4" est reliée aux deux MFCs par un Té, ainsi qu'à l'entrée échantillon. Le débit provenant des MFCs étant supérieur au débit de prélèvement de l'appareil, une purge est ajoutée pour éviter une surpression.

Pour étudier les performances du système et étalonner une large variété de COV, deux cylindres de gaz certifiés ont été utilisés :

- La PAMS 58 (Takachiho®, Japon) : contenant un mélange de 58 hydrocarbures chacun concentré à 100 ppb $\pm 2\%$.
- La TO-15 (Takachiho®, Japon) : contenant un mélange de 68 composés organiques volatils oxygénés (COVO) et de composés halogénés chacun concentré à 100 ppb $\pm 2\%$.

Les étalonnages ont donc été réalisés par dilution de ces cylindres à l'aide du système d'étalonnage externe. Six points de dilution ont été faits afin d'obtenir des concentrations

comprises entre 0,5 et 10 ppb. Les débits des cylindres et de dilution sont présentés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Débits des cylindres et de dilution pour obtenir des concentrations entre 0,5 et 10 ppb

Points de dilutions	1	2	3	4	5	6
Débit cylindre en mL.min ⁻¹	1,93	7,36	8,15	7,24	8,43	8,93
Débit dilution en mL.min ⁻¹	375,2	362,9	195,1	113,2	96,83	80,45
Concentration en ppb	0,51	1,99	4,01	6,01	8,01	9,99

Le point à 0,5 ppb a été répété 10 fois afin de calculer la limite de détection (rapport signal/bruit), tandis que les 5 points suivants ont été répétés 6 fois pour les calculs de répétabilité et d'exactitude. Ces trois termes et les calculs pour les obtenir seront définis dans le Chapitre III.

II.6.3 Unité d'étalonnage liquide (LCU)

Enfin, pour étalonner certains composés qui ne seraient pas présents dans des cylindres certifiés, une unité d'étalonnage liquide (Ionicon Analytik®, Autriche) a été couplée au TD-GC-FID/MS. Le schéma de fonctionnement du LCU est montré dans la Figure II-16.

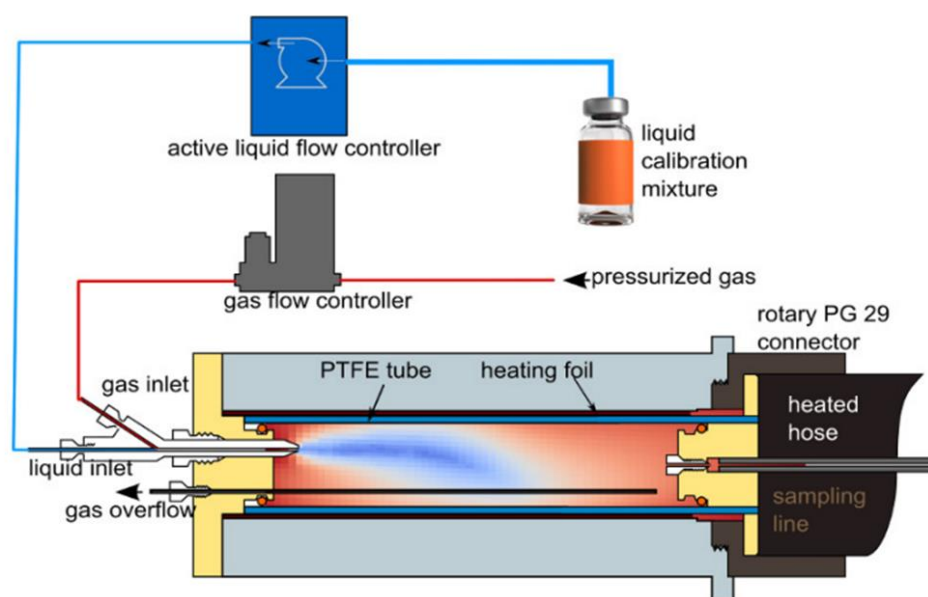


Figure II-16 : Schéma de fonctionnement du LCU
(tiré du manuel d'installation LCU Ionicon®)

Tout d'abord, une micro-pompe entraîne une solution d'étalonnage (avec du méthanol comme solvant) avec un débit constant, compris entre 0 et 50 $\mu\text{L.min}^{-1}$, régulé par un contrôleur de débit liquide vers un nébuliseur (« *liquid inlet* »). Parallèlement, un cylindre de diazote ou d'air est connecté avec une pression de 5 bars à un MFC laissant passer un débit compris entre 500 et 1000 mL.min^{-1} . Le gaz est également entraîné vers le nébuliseur (« *gas inlet* »). Ainsi, l'étalon liquide est nébulisé dans la chambre d'évaporation avec une concentration gazeuse connue, puis entraîné vers la ligne d'échantillonnage du TD-GC-FID/MS. Afin d'obtenir une concentration de quelques ppb en sortie de LCU, le composé étalon doit être dilué dans un solvant.

En connaissant cette concentration attendue en sortie de LCU, le calcul de la concentration en standard liquide dans le solvant est le suivant (Équation II-6) :

$$C_L = C \times \frac{(D_V + D_G)}{D_V} \quad \text{Équation II-6}$$

Avec, C_L ; la concentration en standard dans le liquide en ppb, C ; la concentration attendue à la sortie du LCU en ppb, D_V ; le débit du liquide vaporisé en mL.min^{-1} et D_G ; le débit de gaz (air ou diazote) introduit en mL.min^{-1} .

D_V se calcule avec l'Équation II-7 :

$$D_V = \frac{D_L \times d \times V_m}{M} \quad \text{Équation II-7}$$

Avec, D_L ; le débit de l'étalon liquide en $\mu\text{L.min}^{-1}$, d ; la densité du solvant de dilution, V_m ; le volume molaire en L.mol^{-1} et M ; la masse molaire du solvant de dilution en g.mol^{-1} .

De la même manière que pour l'étalonnage externe, le LCU a été connecté à l'entrée échantillon et non à l'entrée LCU pour des raisons de praticité.

II.7 Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de présenter l'instrument utilisé durant ce travail de thèse. Dans une première partie, celui-ci a été présenté de façon globale.

Les parties suivantes ont abordé le fonctionnement de chacun de ses composants ; à savoir, celui des deux TD-GCs pour l'analyse des composés C_2 à C_6 et C_6 à C_{16} avec leurs détecteurs FID respectifs, celui du spectromètre de masse, des générateurs de gaz et enfin du système d'étalonnage.

Pour finir, les dernières parties de ce chapitre ont décrit les différentes méthodes d'étalonnage associées à cet appareil. L'étalonnage « interne » permet de suivre la stabilité et la fiabilité de l'appareil dans le temps grâce à la quantification par des tubes à perméation de concentrations connues. L'étalonnage « externe » implique la connexion de deux cylindres certifiés dilués. Cette méthode servira dans le chapitre suivant à l'étude des performances du système, telles que les tests de linéarités, les limites de détection, les répétabilités et les exactitudes. Enfin, la dernière partie traite de l'étalonnage via un standard liquide. Cette méthode a notamment permis de vérifier des facteurs de réponse de composés qui n'étaient pas présents dans les cylindres certifiés, comme certains monoterpènes par exemple.

Chapitre III

L'objectif de ce chapitre est de décrire la préparation de l'instrument pour que celui-ci soit le plus optimisé et fiable pour les futures campagnes de mesures. Pour cela, les différentes méthodes existantes telles que des normes et recommandations seront comparées afin d'en utiliser une comme référence pour la validation du système. Une seconde partie sera ainsi consacrée à ces tests de validation en évaluant différents critères tels que les linéarités, répétabilités, exactitudes et limites de détection pour 85 COV. Enfin, trois versions d'algorithmes de retraitement automatique de données ont été développées et testées, avec comme objectif de sélectionner une donnée fiable entre les résultats fournis par le détecteur FID et MS.

Table des matières

III.1 Méthodes d'étalonnage et de validation en laboratoire pour des systèmes d'analyse d'air	86
III.1.1 Norme NF EN 14662-3 pour la mesure en ligne du benzène dans l'air ambiant	87
III.1.2 Recommandations ACTRIS pour la mesure d'hydrocarbures non méthaniques dans l'air ambiant	87
III.1.3 Méthode de l'US EPA pour la mesure de COV dans l'air ambiant	89
III.1.4 Norme HJ 1010-2018 pour la mesure en continu de COV par GC dans l'air ambiant	89
III.1.5 Critères et spécifications des méthodes d'analyse de COV dans l'air	89
III.2 Etude et résultats des performances du système TD-GC-FID/MS	93
III.2.1 Droites d'étalonnages et étude de la linéarité	94
III.2.2 Etude de l'exactitude des mesures	95
III.2.3 Limites de détection	96
III.2.4 Contrôle des facteurs de réponse avec une unité d'étalonnage liquide (LCU)	98
III.2.5 Complémentarité des deux détecteurs	99
III.3 Conception et optimisation d'un algorithme de retraitement de données automatiques [219]	99
III.3.1 Algorithme V1	99
III.3.2 Algorithme V1 optimisé	100
III.3.3 Algorithme V2	101
III.3.4 Résultats du traitement automatique des données d'étalonnage	103
III.4 Conclusion	105

Chapitre III. Etude des performances du système TD-GC-FID/MS et développement d'un algorithme de retraitement automatique des données

S'assurer de la fiabilité des appareils de mesures analytiques est primordial pour fournir et interpréter des résultats fiables.

Dans le domaine des mesures de COV dans l'air ambiant notamment, diverses normes, certifications et recommandations existent dans le monde et ont pour but de standardiser les méthodes et les performances que les instruments doivent respecter. L'évaluation des performances du système TD-GC-FID/MS décrit précédemment dans la section II.6.2 est donc importante pour sa validation, en particulier car celui-ci se destine à des mesures en ligne et en continu sur le terrain où l'environnement et les matrices peuvent être particulièrement complexes.

Un autre enjeu lié à ce type d'appareil de mesure en continu est le grand nombre de molécules détectées par analyse. En effet, les systèmes de type TD-GCs génèrent des données pouvant nécessiter un retraitement et une vérification manuels à chaque chromatogramme généré. Cette étape, multipliée par le nombre de molécules potentiellement détectées dans l'air par chromatogramme (entre 20 et 100) et par le nombre de chromatogrammes obtenus par jour (entre 20 et 40) peut rapidement devenir chronophage et source potentielle d'erreurs. Cette problématique est d'autant plus présente dans le cas du TD-GC-FID/MS où une détection en parallèle est réalisée entre le FID et le MS, ce qui génère donc deux fois plus de résultats. C'est pourquoi il est nécessaire d'automatiser au maximum le retraitement des données afin de fournir des résultats plus rapidement, tout en conservant leur fiabilité.

III.1 Méthodes d'étalonnage et de validation en laboratoire pour des systèmes d'analyse d'air

Différentes institutions internationales, en particulier dans le domaine des sciences atmosphériques ont, depuis plusieurs années, mis en place différentes bonnes pratiques pour la mesure et la validation des COV dans l'air ambiant. Le but est d'assurer, en suivant ces méthodes et ces recommandations, que les résultats fournis par les instruments développés sont fiables, précis et sensibles.

Ces critères sont vérifiés à l'aide de trois tests indispensables pour la validation d'un appareil.

- La fiabilité avec le test d'exactitude. D'après l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [5], l'exactitude d'un instrument correspond à sa capacité à donner une réponse proche de la valeur vraie. Elle se vérifie en calculant l'écart entre la valeur obtenue et la valeur d'un étalon de concentration connue. Plus l'écart sera faible, plus l'exactitude sera bonne.
- La précision avec les tests de répétabilité et de reproductibilité. D'après l'IUPAC, ces termes correspondent à l'étroitesse de l'accord entre différentes mesures obtenues avec la même méthode, lors d'une seule série d'analyses pour la répétabilité, et lors de séries obtenues dans différentes conditions (changement d'opérateur, d'appareil

ou différents intervalles de temps) pour la reproductibilité. Dans les deux cas, la précision se calcule avec l'écart-type standard relatif entre les différentes analyses. Encore une fois, plus le pourcentage sera faible, plus l'appareil sera précis.

- La sensibilité avec la limite de détection. Celle-ci est définie par l'IUPAC comme étant la plus petite mesure pouvant être détectée avec une certitude raisonnable pour une méthode analytique donnée. Par conséquent, plus cette mesure sera faible, meilleure sera la sensibilité de l'instrument.

III.1.1 Norme NF EN 14662-3 pour la mesure en ligne du benzène dans l'air ambiant

Tout d'abord, des normes dites « volontaires » existent dans le but de fournir les lignes directrices à suivre afin d'harmoniser les méthodes et de fiabiliser les résultats. Contrairement aux réglementations, une norme volontaire n'est pas obligatoire mais permet à une entreprise de satisfaire un niveau de qualité reconnu et approuvé nationalement ou internationalement.

A ce jour, aucune norme à l'échelle européenne n'existe pour la mesure de COV dans l'air ambiant. Néanmoins, la norme NF-EN-14662-3 [214], qui décrit une méthode normalisée pour la mesure du benzène, peut être prise comme première référence.

Cette norme spécifie une méthode d'analyse du benzène dans l'air ambiant par prélèvement automatique semi-continu et analyse par GC. D'après celle-ci, l'appareil doit être constitué d'un piège de prélèvement qui retient le benzène grâce au matériau adsorbant approprié, d'un système de désorption thermique pour transférer le composé dans une colonne capillaire et enfin, d'un détecteur capable de quantifier le benzène.

La méthode de quantification se fait à partir d'une droite d'étalonnage de la réponse de l'instrument en fonction de la concentration connue d'un standard de benzène, avec une plage de 6 points comprise entre 0 % et 90 % de la valeur maximale cible du benzène.

De nombreux critères de performances doivent être contrôlés pour que l'appareil soit conforme à la norme. Ces critères comprennent des études :

- De répétabilité,
- D'écart à la linéarité,
- De différents coefficients de sensibilité (pression du gaz prélevé, température, tension électrique),
- Sur l'influence d'interférents (H_2O ou composés organiques),
- De l'effet mémoire,
- Des dérives à court et long terme,
- De reproductibilité sur site de mesures,
- De la durée et du taux de fonctionnement de l'instrument
- De la limite de détection

III.1.2 Recommandations ACTRIS pour la mesure d'hydrocarbures non méthaniques dans l'air ambiant

ACTRIS (*Aerosol, Clouds and Trace gases Research Infrastructure*) est une infrastructure de recherche dans le domaine des sciences atmosphériques. Ses objectifs sont multiples et comprennent la production de données et la mise en commun de plateformes,

pour l'étude des composés atmosphériques à courte durée de vie, et celle des processus menant à leurs variabilités dans des atmosphères naturelles ou contrôlées.



Figure III-1 : Fonctionnement de l'infrastructure de recherche ACTRIS

(tiré de : <https://www.actris.fr/actris-eu/>)

La Figure III-1, montre le fonctionnement d'ACTRIS. Parmi les différentes structures, le « *Centre for Reactive Trace Gases in situ Measurements* » aussi appelé CiGas et la thématique Gaz Traces Réactifs *in situ* ont pour but d'évaluer le rôle et les impacts des gaz réactifs émis dans l'atmosphère, principalement via l'étude de leurs variabilités spatiales et temporelles. Les gaz réactifs comprennent notamment l'ozone troposphérique, le monoxyde de carbone, les gaz soufrés réactifs, les gaz nitrés réactifs et les COV. Ces deux dernières familles ont fait l'objet, en 2018, d'un document reprenant les différentes recommandations d'ACTRIS concernant leurs mesures [215]. Ces directives servent à définir les bonnes pratiques analytiques à suivre pour une analyse fiable des hydrocarbures non méthaniques (NMHCs) dans l'air ambiant. L'objectif est d'assurer une cohérence dans les méthodes pour confirmer une production de données de haute qualité.

Dans ce rapport, les méthodes d'analyse par GC-FID ou GC-MS sont décrites comme étant présentement, les méthodes de choix pour la mesure de NMHCs dans l'air ambiant. Les GCs présentent en effet des avantages tels que leur prix abordable, leur bonne reproductibilité ainsi que leur large gamme de composés détectés.

En ce qui concerne l'assurance qualité, ACTRIS recommande les fréquences d'étalonnages suivantes (Tableau III-1) :

Tableau III-1 : Fréquences d'étalonnages recommandées par ACTRIS

Système	Etalonnage en laboratoire	Etalonnage de travail	Blancs	Composés Cibles
GC-FID	Entre 1 et 2 par an	Entre 1 et 2 par mois	entre 1 par semaine et 1 par mois	1 fois par mois
GC-MS	Entre 1 et 2 par an	1 par jour ou tous les 4 échantillons	entre 1 par semaine et 1 par mois	1 fois par mois

III.1.3 Méthode de l'US EPA pour la mesure de COV dans l'air ambiant

L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA) est une agence américaine ayant pour but d'élaborer et de faire respecter les réglementations liées à la protection de la santé humaine et de l'environnement. Cette organisation recommande également des méthodes et des critères de performances pour l'analyse de contaminants ou de polluants environnementaux. Les méthodes TO-15 [160] et TO-17 [161] ont ainsi été développées par l'US EPA en ce sens, pour la détermination des concentrations de COV dans l'air par TD-GC-MS. Contrairement à la norme Européenne, ce sont 97 composés (NMHCs, COVO et halogénés), définis comme polluants par les « *Clean Air Act Amendments* » de 1990 [216], qui ont été quantifiés. La méthode TO-15 décrit une méthode d'échantillonnage par canister, tandis que la TO-17 correspond à une méthode d'échantillonnage par tube d'adsorption. Dans les deux cas, les analyses sont réalisées « hors-ligne » au laboratoire.

Pour la méthode US EPA, les études de performances des instruments comprennent trois critères qui sont, la répétabilité, l'exactitude et la limite de détection de la méthode (MDL).

III.1.4 Norme HJ 1010-2018 pour la mesure en continu de COV par GC dans l'air ambiant

Le Ministère de l'Ecologie et de l'Environnement de la République Populaire de Chine a publié en 2018 une norme spécifique à la mesure en continu de 54 NMHCs par GC [217]. Celle-ci a pour but de spécifier la procédure et les différentes études de performances pour assurer une mesure fiable de l'instrument.

Différents critères de performances doivent être contrôlés pour que l'appareil soit conforme à la norme. Ces critères comprennent des études :

- De linéarité de la droite d'étalonnage,
- De répétabilité et d'exactitude,
- De la résolution entre deux composés
- De l'effet mémoire
- Des dérives à court et long terme,
- De la durée et du taux de fonctionnement de l'instrument
- De la limite de détection

III.1.5 Critères et spécifications des méthodes d'analyse de COV dans l'air

Chacune des méthodes de mesures de COV dans l'air ambiant a ses propres critères et spécifications de validation. Ces dernières sont récapitulées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des différents critères et spécifications pour la validation des mesures de COV dans l'air ambiant

Critères	Spécifications NF EN 14662-3	Spécifications ACTRIS	Spécifications USEPA	Spécifications HJ 1010-2018
Type	Norme	Recommandation	Recommandation	Norme
Analyse en ligne	Oui	Oui	Non	Oui
Composés	benzène	C ₂ -C ₉ NMHCs	97 COVs (Aromatiques, COVOs et halogénés)	57 NMHCs
Standard	Standard gazeux de benzène	Mélange synthétique certifié par le Laboratoire Physique National (NPL)	Cylindre TO-15 certifié	Cylindre PAMS certifié
Gamme d'étalonnage	6 points entre 0 % et 90 % de la valeur maximale cible du benzène	-	5 points entre 2 et 50 ppb pour chaque COVs	6 points entre 0,5 et 10 ppb pour chaque COVs
Ecart à la linéarité	Résidu maximal calculé à partir de la droite d'étalonnage : $\leq 5 \%$	-	-	$R \geq 0,98$
Répétabilité	Ecart-type $\leq 0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$	RSD = 2 % - 10 %	RSD $\leq 25 \%$	RSD $\leq 10 \%$
Exactitude	-	-	$\delta \pm 30 \%$	$\delta \pm 10 \%$
Coefficients de sensibilité	Sensibilité à la pression du gaz prélevé : $\leq 0,10 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{kPa}^{-1}$ Sensibilité à la température ambiante : $\leq 0,08 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ Sensibilité à la tension électrique : $\leq 0,08 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{V}^{-1}$	-	-	-
Interférents	Particules (filtre) Influence de l'H ₂ O $\leq 0,015 \mu\text{g.m}^{-3}$ Influence d'interférents organiques $\leq 0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$	Séparation des interférents H ₂ O (Nafion ou piège froid), O ₃ si nécessaire (scrubber), CO ₂ et particules (filtre)	-	Résolution entre 2 composés $\geq 1,0$
Effets mémoire	$\leq 1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$	-	-	$\leq 0,1 \text{ ppb}$ pour 90 % des composés
Dérive court terme	$\leq 2,0 \mu\text{g.m}^{-3}$	$\leq 3 \%$ entre chaque étalonnage	-	$1 \pm \text{ppb}$
Dérive à long terme	$\leq 10 \%$	-	-	FID $\leq 15 \%$ MS $\leq 30 \%$
Reproductibilité sur site	$\leq 0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$	-	-	-
Taux de fonctionnement de l'instrument	$\geq 90 \%$	$\geq 90 \%$	-	$\geq 80 \%$
Période de fonctionnement sans intervention	14 jours	-	-	30 jours
Incertitude de mesure	$\leq 25 \%$	alcane de C ₂ à C ₅ , acétylène et benzène : 5 % Autres NMHCs et isoprène : 10 %	-	-
Limite de détection	Ecart-type calcul LOD $\leq 0,20 \mu\text{g.m}^{-3}$	LOD $\approx 0,01 \text{ ppb}$ pour NMHCs sur site	MDL $\leq 0,5 \text{ ppb}$	MDL $\leq 0,1 \text{ ppb}$ pour 90 % des composés

On y constate que la norme Européenne NF EN 14662-3, dédiée à la mesure du benzène, est celle qui possède le plus grand nombre de critères. Tous ces tests ont été faits sur le TD-GC(C6C16)-FID (un des modules du système utilisé dans cette thèse) et ont permis d'obtenir une certification sur la fiabilité de la mesure du benzène [218]. Cependant, cette norme se concentre spécifiquement sur la quantification d'un seul composé, le benzène dans l'air ambiant. Elle n'est donc pas adaptée pour la validation d'un instrument destiné à mesurer de nombreux COV.

Les recommandations d'ACTRIS montrent que le système TD-GC-FID/MS pourrait correspondre aux attentes des infrastructures dans le domaine des sciences atmosphériques telle qu'ACTRIS. Celles-ci ne font cependant pas mention d'assez de critères pour que nous les utilisions pour la validation de notre système.

La méthode de mesure par tubes adsorbants recommandée par l'US EPA, quant à elle, permet la mesure de plus de 90 COV dont des composés aromatiques, des COVO ainsi que des composés halogénés. Compte tenu du grand nombre de substances à mesurer, cette méthode possède des critères moindres et plus souples que la norme européenne sur le benzène. Elle n'a en revanche pas été choisie comme méthode de référence dans notre cas, car elle n'est pas adaptée aux systèmes de mesure en ligne et il ne s'agit pour l'instant que de recommandations de mesure.

Finalement, la norme HJ 1010-2018 publiée par le Ministère de l'Ecologie et de l'Environnement de la République Populaire de Chine semble être la méthode la plus adaptée au système TD-GC-FID/MS de cette thèse. Celle-ci vise à quantifier 54 NMHCs, possède différents critères de validation et vise directement les appareils de mesure en ligne.

Critères de la norme HJ 1010-2018

C'est donc la méthode de cette norme qui a été utilisée pour étalonner et valider le système TD-GC-FID/MS avec différents NMHCs afin que celui-ci soit opérationnel tant au laboratoire que durant les campagnes de mesures.

La méthode de quantification des composés se fait à partir d'une droite d'étalonnage de la réponse de l'instrument en fonction de la concentration connue d'un standard de chaque composé. Les 6 points d'étalonnage sont compris entre 0,5 ppb et 10 ppb. Pour vérifier la linéarité de la droite d'étalonnage, le coefficient de corrélation R est utilisé. Pour une droite de type $y = ax + b$, celui-ci se détermine avec l'équation suivante (Équation III-1) [5] :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Équation III-1}$$

Où, x_i et y_i sont les valeurs obtenues dans la $i^{\text{ème}}$ mesure de n expériences, $\bar{x}$ et $\bar{y}$ sont les moyennes de x_i et y_i . Pour entrer dans les critères de la norme, le coefficient R doit être supérieur ou égal à 0,98.

La répétabilité et l'exactitude de l'instrument sont déterminées à partir de 7 répétitions à 4 ppb.

Pour la répétabilité, l'écart-type relatif (RSD) en pourcent est calculé comme suit (Équation III-2) :

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}}{\bar{C}} \times 100 \quad \text{Équation III-2}$$

Avec, C_i ; la concentration mesurée de la mesure i en ppb, $\bar{C}$; la concentration moyenne des mesures en ppb, et n ; le nombre de mesures répétées (ici, $n=7$). La répétabilité requise pour cette norme est avec un pourcentage $RSD \leq 10 \%$.

Pour l'exactitude, l'écart relatif entre la concentration moyenne mesurée et la concentration du standard injecté est calculé avec l'équation (Équation III-3) :

$$\delta = \frac{|\bar{C} - C_s|}{C_s} \times 100 \quad \text{Équation III-3}$$

Où, δ est l'écart relatif en %, $\bar{C}$ est la concentration moyenne de n mesures (ici, 7 répétitions) en ppb, et C_s la concentration du standard attendue en ppb. L'exactitude requise pour cette norme est de $\delta \pm 10 \%$.

La résolution est étudiée avec une injection de la bouteille de standard à 1,5 ppb. Elle doit être calculée pour les composés suivants susceptibles d'être coélus : cyclopentane/isopentane, 2,3-diméthylpentane/2-méthylhexane et *o*-xylène/styrène. Le calcul de la résolution R_s pour j (le dernier des deux composés adjacents) est le suivant (Équation III-4) :

$$R_s = \frac{2(tr_j - tr_{j-1})}{W_j + W_{j-1}} \quad \text{Équation III-4}$$

Avec, tr ; le temps de rétention en minutes et W ; la largeur du pic en min. La résolution entre deux pics doit être supérieure ou égale à 1.

L'effet mémoire est évalué après une injection de 10 ppb de la bouteille de standard gazeux. Pour cela, deux analyses d'air zéro sont faites après l'injection du standard. Lors de la seconde analyse, les concentrations de 90 % des composés présents dans la bouteille doivent être inférieures ou égales à 0,1 ppb.

La dérive à court terme se détermine en mesurant la concentration moyenne de trois répliques à 10 ppb à t_0 , puis 24 h après et en calculant la différence. La dérive doit être inférieure ou égale à 1 ppb.

La dérive à long terme se détermine sur 30 jours durant lesquels une injection de 2 ppb de standard est faite chaque jour. La dérive D de n jours se calcule comme suit (Équation III-5) :

$$D_n = \frac{|C_n - C_s|}{C_s} \times 100 \quad \text{Équation III-5}$$

Avec C_n ; la concentration mesurée au jour n en ppb, C_s ; la concentration du standard injecté en ppb. La dérive requise doit être inférieure ou égale à 30 %.

L'instrument doit être capable de fonctionner 30 jours avec plus de 80 % de données viables.

Enfin, la limite de détection (MDL) de cette méthode est déterminée à partir de 10 répétitions du standard à 0,5 ppb. Le calcul de la MDL en ppb est donné par l'Équation III-6 :

$$MDL = t_{n-1,0,99} \times s \quad \text{Équation III-6}$$

Avec, s ; l'écart-type des concentrations obtenues pour 10 répétitions, $t_{n-1,0,99}$; la valeur du t -student unilatéral avec une probabilité de $\alpha = 1 \%$. Pour que la norme soit acceptée, 90 % des composés doivent avoir une MDL inférieure ou égale à 0,1 ppb.

III.2 Etude et résultats des performances du système TD-GC-FID/MS

Dans le but d'évaluer la fiabilité de l'auto TD-GC-FID/MS pour la quantification des COV dans l'air ambiant, les études de performance issues de la norme HJ 1010-2018 ont été réalisées pour les 54 NMHC mentionnés dans celle-ci. Pour élargir le nombre de substances analysables, cette même méthode a été appliquée à une plus large gamme de COV tels que des COVO et des composés halogénés pour obtenir un total de 85 composés. Pour cela, les deux bouteilles de gaz certifiées présentées dans la section II.6.2 ont été utilisées : la PAMS 58 pour l'étalonnage des NMHC, et la TO-15 pour celui des COVO et des composés halogénés. La méthode de dilution des gaz standards pour l'étalonnage et les tests de validation est également décrite dans la section II.6.2 du chapitre précédent.

L'étalonnage a été effectué entre 0,5 ppb et 10 ppb. Les droites d'étalonnage correspondent à la réponse du détecteur en fonction de la concentration injectée et ont été tracées pour chacun des composés. L'Équation III-1 a été utilisée pour estimer leur linéarité. Le premier point de concentration a été répété 10 fois pour le calcul des limites de détection (MDLs), et 7 réplicas ont été faits pour les autres points de la gamme pour l'étude de la répétabilité. Le pourcentage d'écart relatif standard (RSD) à 4 ppb, calculé à l'aide de l'Équation III-2, a permis d'évaluer la précision des mesures.

L'exactitude a été calculée à 4 ppb. Pour ce faire, l'Équation III-3 a été adaptée afin d'obtenir le pourcentage de recouvrement. Celui-ci est en effet plus simple à interpréter visuellement car dans ce cas, plus la valeur se rapproche de 100 %, meilleure est la fiabilité de la mesure. L'équation utilisée pour i composés est donc la suivante (Équation III-7) :

$$\%R_i = 100 - \left(\frac{|\bar{C}_i - C_{s(i)}| \times 100}{C_{s(i)}} \right) \quad \text{Équation III-7}$$

Où, $\%R$ est le pourcentage de recouvrement en %, $\bar{C}$ est la concentration moyenne de n mesures (ici, 7 répétitions) en ppb, et C_s la concentration du standard attendue en ppb.

Enfin la limite de détection de chaque composé a été évaluée avec l'Équation III-6.

III.2.1 Droites d'étalonnages et étude de la linéarité

Que ce soit pour les composés détectés sur le C₂-C₆ ou sur le C₆-C₁₆, une droite d'étalonnage de la concentration injectée en air sec a été tracée, en fonction de la réponse du détecteur FID et du MS.

Dans la Figure III-2 sont présentées certaines droites obtenues avec les deux détecteurs. Le *n*-butane et l'isoprène ont été générés via la bouteille PAMS et analysés avec le C₂-C₆. Pour les composés détectés sur le C₆-C₁₆, le benzène et l' α -pinène ont été générés avec la bouteille PAMS et le méthyléthylcétone (MEK) avec la bouteille TO-15

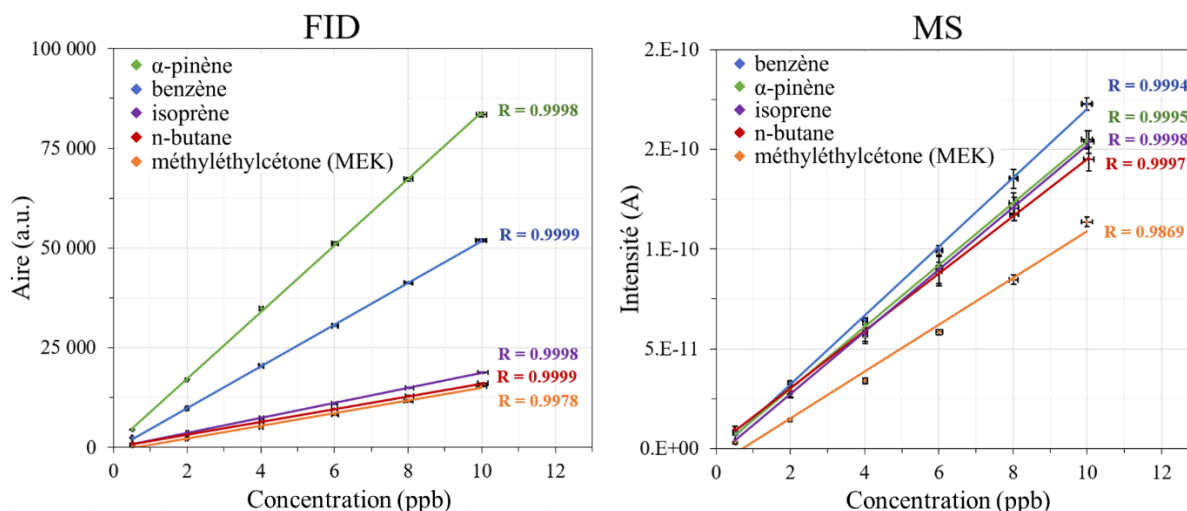


Figure III-2 : Droites d'étalonnage de 2 composés détectés sur le C₂-C₆ (isoprène et *n*-butane) et 3 composés sur le C₆-C₁₆ (α -pinène, benzène et MEK) avec les détecteurs FID et MS (air sec)

La linéarité a été évaluée à l'aide de l'Équation III-1, et le coefficient de corrélation R de chaque droite est affiché sur la figure. Les coefficients des 85 composés étalonnés sont présentés en Annexe IX. Ils sont tous supérieurs à 0,98, ce qui permet de valider le fait que leur réponse sur la gamme de mesure étudiée est linéaire. Avec un coefficient de 0,9881, le tétrachloréthane est le composé ayant la réponse la moins linéaire en FID. Il est cependant important de noter que pour ce même composé, la linéarité en MS est de 0,9986. Le constat inverse est fait pour le MEK où les coefficients de linéarité sont de 0,9978 et 0,9869 pour le FID et le MS respectivement. Ainsi, les plus faibles R de certains composés sur un détecteur peuvent être compensés en utilisant préférentiellement l'autre.

Les incertitudes ont été calculées à chaque point de concentration. Les barres d'erreurs horizontales correspondent aux incertitudes liées à la précision de la concentration donnée par le fabricant de la bouteille ($\pm 1\%$) et à la précision des MFC de dilution ($\pm 1\%$). On obtient donc avec l'Équation III-8 :

$$u_C = \sqrt{u_{std}^2 + u_{MFC}^2} = 1,4\% \quad \text{Équation III-8}$$

Les barres d'erreurs verticales représentent les erreurs de précision de chaque point. Elles sont calculées avec l'Équation III-2. En comparant les droites obtenues sur les deux détecteurs, il est à noter que les barres d'erreurs du MS sont plus importantes que celles du

FID, quel que soit le composé analysé. Cela montre que ce dernier est plus répétable. En règle générale le détecteur FID est plus précis que le MS, mais il est également possible que le fait qu'une mesure d'intensité, et non un calcul d'aire, soit faite pour mesurer la réponse du MS génère une variabilité de mesure supplémentaire. Les pourcentages RSD calculés à 4 ppb de chaque composé sont en Annexe X. Seuls 2 composés ont une valeur supérieure au critère de 10 % requis par la norme HJ 1010-2018. Il s'agit du propane (RSD = 12,6 %) et de l'acroléine (RSD = 10,6 %) détectés par le détecteur MS. Dans les deux cas, ces composés sont très proches du pic d'injection présent en début de chromatogramme, ce qui peut générer une plus grande variabilité de mesure. Ce détecteur n'est donc pas parfaitement adapté à la mesure de ces composés, mais demeure utile pour leur identification.

III.2.2 Etude de l'exactitude des mesures

L'exactitude de chaque composé pour les deux détecteurs a également été évaluée en milieu de gamme, à 4 ppb. Pour cela, le pourcentage de recouvrement calculé avec l'Équation III-7 est considéré acceptable lorsqu'il est supérieur ou égal à 90 %. La Figure III-3 montre le pourcentage de composés par famille qui valident ce critère. De plus, le tableau des pourcentages de recouvrement de chaque composé est présenté en Annexe XI.

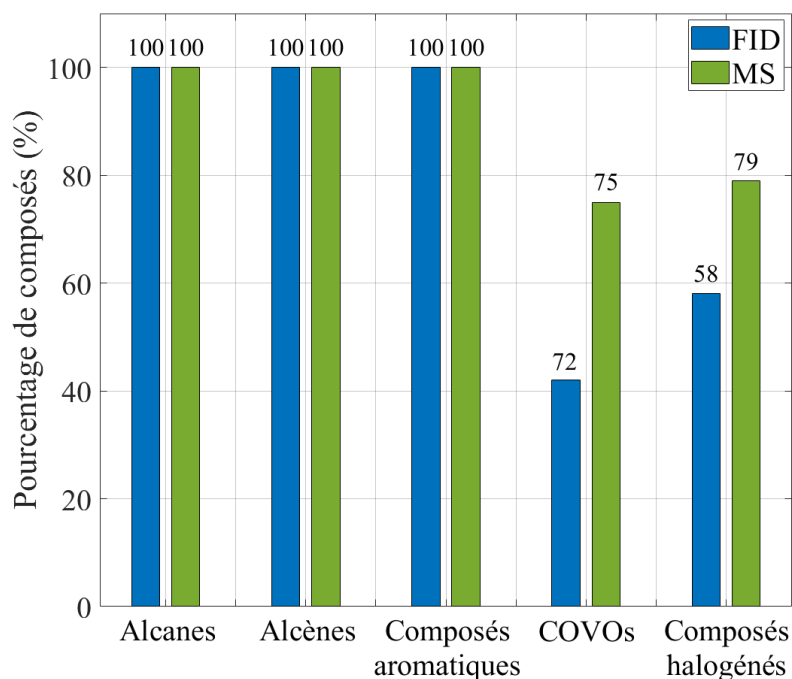


Figure III-3 : Pourcentage de composés avec une exactitude supérieur ou égale au critère de 90 % par famille, et selon le détecteur utilisé

Cette figure montre que le FID et le MS présentent une grande exactitude pour l'analyse des alcanes, des alcènes et des composés aromatiques, où 100 % des composés sont au-dessus des critères d'acceptabilité. Il est important de noter que seuls les composés non coélus ont été pris en compte pour le FID. En revanche, une quantification fiable de certains COVO et composés halogénés est plus complexe. Si certains composés peuvent être analysés efficacement sur au moins un détecteur (comme c'est le cas pour l'alcool isopropylique ou le 1,2-dibromométhane) d'autres semblent présenter des difficultés à la fois sur le FID et sur le MS. Ainsi, un compromis devra être fait pour sélectionner le meilleur

détecteur des deux. Par exemple pour le MEK, le pourcentage de recouvrement est de 80,2 % sur le MS et de 86,2 % sur le FID. C'est donc ce dernier qui sera préférentiellement choisi pour l'analyse. Il est à noter que ces deux dernières familles ne figurent pas dans la norme HJ 1010-2018 et ont été ajoutées pour étendre le nombre de composés analysables avec ce système.

III.2.3 Limites de détection

Les limites de détection ont été déterminées à partir de 10 répétitions du point à 0,5 ppb. L'Équation III-6 a été utilisée pour le calcul des MDL de chaque composé étalonné. Le tableau contenant toutes ces limites de détection est présenté en Annexe XII. La Figure III-4 permet d'observer la distribution des limites de détection par famille de composés.

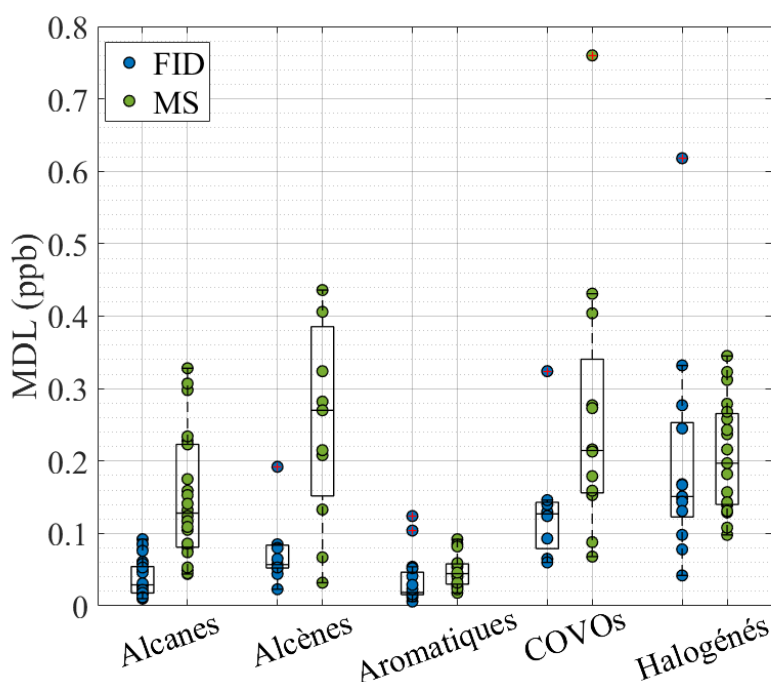


Figure III-4 : Boîtes à moustaches de la distribution des MDL des composés en ppb selon leur famille

Cette figure montre que le FID est de manière générale plus sensible que le MS. En effet, ses limites de détection sont comprises entre 0,006 ppb (styrène) et 0,618 ppb (tétrachlorométhane), dont 75 % des composés ont une limite de détection inférieure ou égale à 0,1 ppb. Le MS, en revanche, a des limites de détection comprises entre 0,018 ppb et 0,760 ppb, avec seulement 35 % des composés sous le critère. Le FID est particulièrement sensible pour les composés de type NMHC. Le MS possède quand-à-lui une très bonne sensibilité pour la détection des composés aromatiques qui sont quantifiés avec des ions très spécifiques et intenses. Les familles générant les plus hautes limites de détection sont les COVO ainsi que les composés halogénés, que ce soit pour le FID ou le MS. Cela est causé par leur faible réponse sur ces détecteurs. Certains composés oxygénés par exemple, ont une forme de pic asymétrique sur le type de colonne utilisée, entraînant des rapports de signal sur bruit plus faibles.

L'ensemble des résultats des études de performances réalisées à partir de la norme HJ 1010-2018 sont présentés dans le Tableau III-3. La deuxième colonne correspond aux résultats des composés issus de la norme et la troisième des composés supplémentaires.

Tableau III-3 : Résultats globaux des tests de performances issus de la norme HJ 1010-2018 pour les NMHCs tirés de la norme et pour les composés supplémentaires sélectionnés.

Critères	Spécifications HJ 1010-2018	TD-GC-FID/MS NMHC	TD-GC-FID/MS autres composés
Composés	54 NMHC	54 NMHC	31 COVO + composés halogénés
Standard	Cylindre PAMS certifié	Cylindre PAMS certifié	Cylindre TO15 certifié
Gamme d'étalonnage	6 points entre 0,5 et 10 ppb pour chaque COV	6 points entre 0,5 et 10 ppb pour chaque COV	6 points entre 0,5 et 10 ppb pour chaque COV
Ecart à la linéarité	$R \geq 0,98$	$R_{FID} \geq 0,9917$ $R_{MS} \geq 0,9926$	$R_{FID} \geq 0,9869$ $R_{MS} \geq 0,9881$
Répétabilité	$RSD \leq 10 \%$	$RSD_{FID} \leq 10 \%$ dans 100 % des cas $RSD_{MS} \leq 10 \%$ dans 98 % des cas	$RSD_{FID} \leq 10 \%$ dans 100 % des cas $RSD_{MS} \leq 10 \%$ dans 98 % des cas
Exactitude	$\delta \pm 10 \%$	$\delta_{FID} \pm 10 \%$ dans 100 % des cas $\delta_{MS} \pm 10 \%$ dans 100 % des cas	$\delta_{FID} \pm 10 \%$ dans 84 % des cas $\delta_{MS} \pm 10 \%$ dans 81 % des cas
Interférents	Résolution entre 2 composés $\geq 1,0$	$RS_{cyclopentane/isopentane} = 1,39$ $RS_{2-méthylhexane/2,3-diméthylpentane} = 0,57$ $RS_{o-xylène/styrène} = 1,04$	-
Effets mémoire	$\leq 0,1$ ppb pour 90 % des composés	$\leq 0,1$ ppb pour 100 % des composés	$\leq 0,1$ ppb pour 100 % des composés
Dérive court terme	± 1 ppb	$FID \pm 0,4$ ppb $MS \pm 0,7$ ppb	$FID \pm 0,5$ ppb $MS \pm 0,9$ ppb
Dérive à long terme	$D_{FID} \leq 15 \%$ $D_{MS} \leq 30 \%$	$D_{FID} = 10 \%$ $D_{MS} = 22 \%$	$D_{FID} = 13 \%$ $D_{MS} = 27 \%$
Taux de fonctionnement de l'instrument	$\geq 80 \%$	100 %	100 %
Période de fonctionnement sans intervention	30 jours	30 jours	30 jours
Limite de détection	$MDL \leq 0,1$ ppb pour 90 % des composés	$MDL_{FID} \leq 0,1$ ppb pour 94 % des composés $MDL_{MS} \leq 0,1$ ppb pour 50 % des composés	$MDL_{FID} \leq 0,1$ ppb pour 52 % des composés $MDL_{MS} \leq 0,1$ ppb pour 10 % des composés

Ce tableau montre que les performances de l'instrument sont conformes à la norme pour le détecteur FID, excepté pour un calcul de résolution entre le 2-méthylhexane et le 2,3-diméthylpentane. En revanche, dans la mesure où cet appareil est également équipé d'un MS, la quantification de ces deux molécules ne pose pas de problème. Le MS passe également la majorité des critères mais manque de sensibilité dans 50 % des cas pour être validé par cette norme.

Pour les composés supplémentaires (COVO et composés halogénés) ayant été étalonnés avec la bouteille certifiée TO-15, Les critères de répétabilité et d'exactitude sont acceptables dans plus de 80 % des cas. Il est à noter, qu'excepté pour certains composés tels que le *cis*-1,3-dichloropropène et le méthyléthylcétone, ces critères se compensent entre les résultats du FID et du MS, fiabilisant ainsi l'instrument dans sa globalité. On constate en revanche que les limites de détection des deux détecteurs sont beaucoup plus importantes pour les composés supplémentaires, ce qui sera à prendre en compte pour la suite de l'étude.

III.2.4 Contrôle des facteurs de réponse avec une unité d'étalonnage liquide (LCU)

Le LCU (Ionicon), unité d'étalonnage liquide, présenté en section II.6.3, a été utilisé pour vérifier les facteurs de réponse (RF) de certains monoterpènes difficiles à quantifier avec des bouteilles de standard gazeux. Quatre monoterpènes liquides ont donc été injectés avec cette méthode dans le TD-GC-FID/MS, l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et le limonène. Ici, seul l' α -pinène avait été étalonné avec la méthode précédente, car présent dans la bouteille de gaz certifiée PAMS. Il avait été extrapolé que, comme ces composés sont des isomères, leur nombre de carbone équivalent [168] et donc leur RF seraient identiques.

Les standards de monoterpènes ont été dilués dans le méthanol afin de générer des concentrations de 5 et 10 ppb.

Le Tableau III-4 montre les résultats des concentrations obtenues lors de l'analyse de chaque monoterpène généré par le LCU.

Tableau III-4 : Concentrations obtenues à partir de standards de monoterpènes liquides (dilués dans le méthanol) et générées avec le LCU et calculs des écarts relatifs

Composé	RF	C _{injectée} (ppb)	C _{obtenue} (ppb)	Ecart relatif (%)
α -pinène	2,1	10	11,0	10,3
β -pinène	2,1	10	11,4	13,7
3-carène	2,1	5	5,86	17,2
limonène	2,1	5	6,10	22,0

Les écarts relatifs entre les concentrations injectées et celles obtenues ont été calculés. Ceux-ci sont compris entre 10,3 % et 22,0 %. Il est difficile d'identifier si ces écarts proviennent d'une incertitude sur la mesure ou d'un écart de RF en lui-même. Néanmoins, les résultats restent cohérents pour les 4 monoterpènes analysés. Des essais supplémentaires et une étude plus poussée, tels que des linéarités ou répétabilités, auraient pu permettre d'apporter plus d'informations sur la précision des résultats. Malheureusement, la grande quantité de solvant injecté avec cette technique dans le système TD-GC aurait pu causer, à long terme, un endommagement des pièges.

III.2.5 Complémentarité des deux détecteurs

L'étude des performances faite pour les 85 composés a permis de montrer que les deux détecteurs ont une réponse linéaire sur la gamme d'étalonnage étudiée et que les résultats de répétabilité et d'exactitude entrent en majorité dans les critères d'acceptabilité de la norme.

D'après ces résultats, le FID semble être suffisant pour l'identification et la quantification des COV détectés sur le TD-GC de la gamme C₂-C₆. Pour la gamme C₆-C₁₆ en revanche, malgré le fait que le FID présente une plus grande précision et une meilleure sensibilité dans la majorité des cas, certains composés coélus ne sont pas analysables avec ce détecteur. Le MS quant à lui est capable de détecter tous les composés, mais présente des difficultés à atteindre le critère de limite de détection de 0,1 ppb. Ces résultats montrent les avantages et les limites de chaque détecteur pour la mesure de ces COV dans l'air ambiant. Mais cela montre également l'intérêt d'utiliser parallèlement le FID et le MS, afin de tirer le meilleur de chacun d'entre eux. Le MS sera donc couplé au C₆-C₁₆ pour la suite de l'étude.

Cependant, l'ajout d'un détecteur génère deux fois plus de temps de retraitement de données. Grâce à l'identification automatique des composés, faite avec les temps de rétention théoriques enregistrés dans les tables de substances (décrite dans la section II.2), il est déjà possible de gagner du temps sur le retraitement. Cependant, les fenêtres de temps de rétention enregistrées dans la table de substances du FID sont parfois trop restreintes et génèrent des erreurs d'identifications considérables. C'est pourquoi il s'est avéré nécessaire de développer une solution, sous forme de comparaison automatique des résultats fournis par les détecteurs, pour chaque molécule analysée.

III.3 Conception et optimisation d'un algorithme de retraitement de données automatiques [219]

Avec comme objectif d'automatiser le plus possible le retraitement de données sur la gamme C₆-C₁₆, un algorithme a été développé puis testé avec le jeu de données ayant permis de réaliser l'étude de performance précédente.

III.3.1 Algorithme V1

Tout d'abord une première version (appelée « V1 ») directement implémentée dans le logiciel VistaMS a été testée. Celle-ci a comme objectif de sélectionner, pour chaque composé, un résultat entre les détecteurs FID et MS. Dans un premier temps, VistaMS communique avec VistaChrom afin de récupérer les données FID et de les comparer à celles du MS. Dans un second temps, chaque concentration obtenue pour chaque composé va passer dans l'algorithme dont l'organigramme est présenté en Figure III-5.

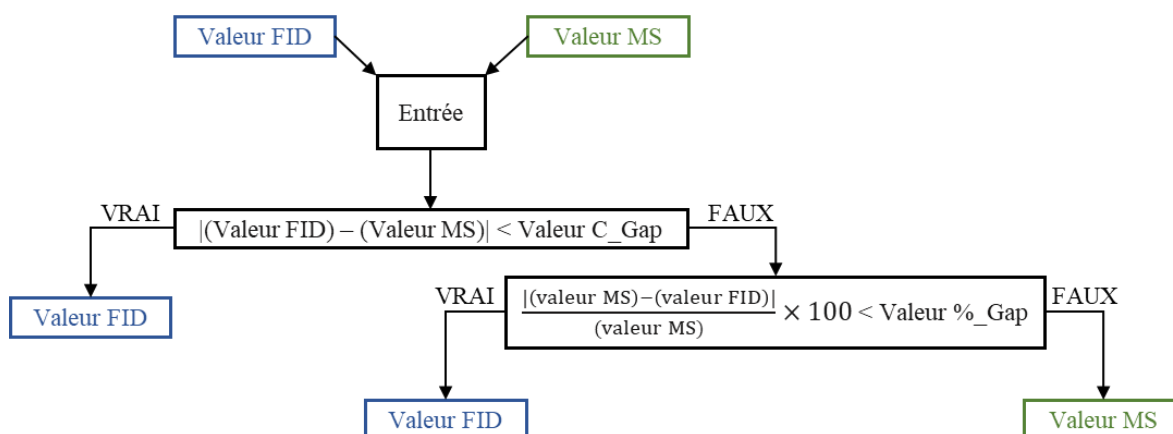


Figure III-5 : Organigramme de la première version de l'algorithme de comparaison des données (V1) implémenté dans VistaMS

Les deux étages de cet algorithme visent à comparer la différence puis l'écart relatif entre la valeur FID et MS de chaque composé pour en sélectionner une d'entre elles et fournir un résultat dit « validé ».

Ainsi, si l'on considère que le détecteur FID fournit des résultats généralement plus fiables que ceux du MS, alors la valeur FID sera choisie dès qu'une des conditions est « VRAI », c'est-à-dire que l'écart entre les valeurs des deux détecteurs est inférieur à un des deux paramètres appelés « C_Gap » et « %_Gap ».

Lorsque les résultats des deux étages sont « FAUX », la valeur FID est considérée significativement différente de celle du MS. Or, comme les problèmes majeurs rencontrés par la détection FID sont les coélutions et les erreurs d'identifications, le MS est sélectionné dans ce cas.

Les valeurs d'écart en concentration (C_Gap) et d'écart en pourcentage (%_Gap) sont prédéfinies par le fabricant selon les connaissances existantes sur les temps de rétention des composés dans la colonne utilisée. Ainsi, lorsqu'une molécule n'est généralement pas coéluee avec une autre, les paramètres choisis sont assez grands afin de favoriser le FID. Ces paramètres peuvent également être modifiés dans VistaMS selon le détecteur à préférer pour une molécule donnée. Le Tableau III-5, montre les valeurs choisies selon le détecteur privilégié. En effet, plus l'écart est grand, plus les chances que le FID soit choisi sont importantes.

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres C_Gap et %_Gap définies dans l'algorithme V1

	FID favorisé	MS favorisé
C_Gap (ppb)	0,5	0,01
%_Gap (%)	20	1

III.3.2 Algorithme V1 optimisé

A partir du même algorithme que précédemment (Figure III-5), l'objectif est de définir des paramètres plus fiables et propres à chaque molécule détectée. Pour cela, les résultats de limites de détection et d'exactitudes obtenus lors des études de performances ont été utilisés. Cet algorithme est appelé « V1 opti ».

Ainsi, le paramètre C_Gap de chaque composé est défini par sa limite de détection MS et le %_Gap par son exactitude MS. Par conséquent, plus la MDL MS du composé est haute, plus la différence entre la concentration fournie par le FID et celle fournie par le MS a de chances d'entrer dans le critère pour sélectionner le FID. Le fonctionnement est le même pour le %_Gap, si l'exactitude du MS est moins bonne, le paramètre devrait être plus large pour favoriser le FID.

III.3.3 Algorithme V2

Finalement, une dernière version de l'algorithme de comparaison (appelé « V2 ») a été développée sur la version 9.13.0.2105380 du logiciel MATLAB R2022b (The Mathworks® USA). Pour cela, les données provenant du FID ainsi que du MS ont été exportées de VistaMS en format .csv, puis ont été soumises au nouvel algorithme dont l'organigramme est affiché en Figure III-6. Cet algorithme est très différent des deux versions précédentes et a pour but de se baser réellement sur les études de performances de chacun des détecteurs pour faire sa sélection, à savoir, les MDL et les exactitudes (%R). L'organigramme peut ainsi être divisé en 3 sections appelées, S1 (comparaison aux MDL de chaque détecteur), S2 (comparaison des composés étalonnés à partir d'une bouteille de gaz certifiée) et S3 (comparaison des composés non étalonnés à partir d'une bouteille de gaz certifiée). Ainsi, selon l'étape où la donnée sort, la valeur provenant du FID ou du MS sera sélectionnée et considérée comme donnée « validée »

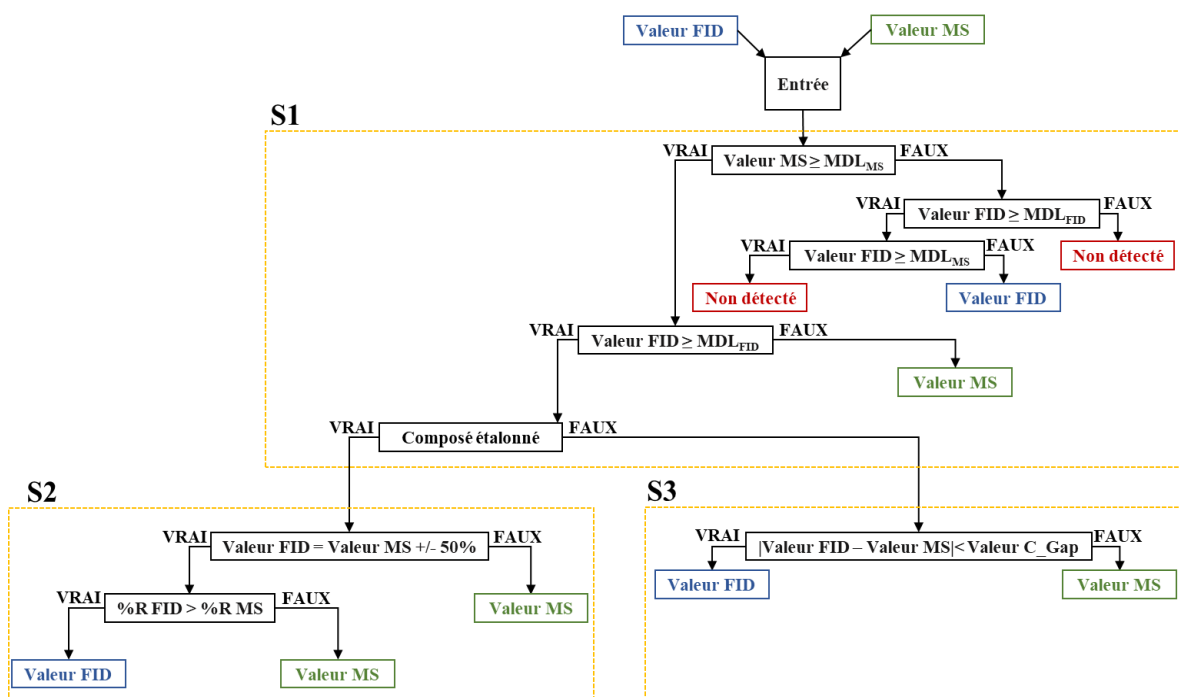


Figure III-6 : Organigramme du nouvel algorithme de comparaison pour sélectionner le résultat FID ou MS

S1: Comparaisons aux MDLs de chaque détecteur

Cette première section a été construite afin de déterminer si les valeurs MS et FID doivent être considérées. Pour ce faire, 3 étapes visent à les comparer avec les limites de détection. Tout d'abord, lorsque les valeurs FID et MS sont inférieures à leurs MDLs

respectives, celles-ci ne sont tout simplement pas considérées et sortent du programme comme étant « Non détecté ».

Lorsque la « Valeur MS » est supérieure à la « MDL_{MS} » mais que la « valeur FID » est inférieure à la « MDL_{FID} », le résultat MS est sélectionné.

Cependant, dans le cas opposé (« Valeur MS » inférieure à la « MDL_{MS} » et « Valeur FID » supérieure à « MDL_{FID} »), une étape visant à comparer la « valeur FID » avec la « MDL_{MS} » est ajoutée. Son but est d'éviter des potentielles erreurs d'identification provenant du FID. En effet, si la « Valeur FID » est supérieure à la « MDL_{MS} », alors un pic devrait être détecté avec l'ion spécifique concerné sur le spectromètre de masse. Or, si ce n'est pas le cas, le résultat sortant est « Non détecté ». Sinon, le résultat FID est sélectionné.

Finalement, si les deux valeurs FID et MS sont supérieures à leur MDLs, elles poursuivent l'organigramme dans une des deux sections suivantes. Si le composé est étalonné avec une bouteille de gaz certifiée, les valeurs entrent dans la deuxième section (S2). Si ce n'est pas le cas, elles vont dans la troisième section (S3). Il est néanmoins important de noter que pour un composé qui n'a pas été étalonné avec une bouteille, la MDL a été fixée à zéro et peut être modifiée manuellement.

S2: Comparaison des composés étalonnés à partir d'une bouteille de gaz certifiée

Si le composé a été étalonné avec une bouteille de gaz certifiée comme décrit dans le paragraphe III.1., cette section de l'algorithme a été sélectionnée. Elle consiste en deux étapes. La première a pour but d'éviter les potentielles coélutions et erreurs d'identification provenant du FID. Cela consiste en une vérification des valeurs FID et MS pour s'assurer que celles-ci sont égales à $\pm 50 \%$.

Si c'est le cas, la seconde étape compare les pourcentages de recouvrement (%R) calculés pour les tests d'exactitudes à 4 ppb lors de l'étude de performance des deux détecteurs afin de déterminer lequel est le plus fiable pour être sélectionné.

L'ajout de cette section permet donc de prendre en compte les performances propres à chaque instrument.

S3: Comparaison des composés non étalonnés à partir d'une bouteille de gaz certifiée

Enfin, si le composé n'a pas été étalonné avec une bouteille de gaz certifiée, l'algorithme passe à la troisième et dernière section. Celle-ci a été ajoutée afin d'être capable de quantifier des molécules sans étalon standard, mais qui serait chimiquement proche d'un composé étalonné, ou bien, semi-quantifiée à l'aide du FID grâce à la méthode du nombre de carbone équivalent [168].

Il est donc possible pour l'utilisateur de modifier manuellement le paramètre du C_Gap si nécessaire. L'unique étape de cette section S3 correspond à la version V1 implémentée dans VistaMS, à savoir, sélection de la « Valeur FID » si la différence avec la « Valeur MS » est inférieure au paramètre C_Gap choisi par l'utilisateur.

III.3.4 Résultats du traitement automatique des données d'étalonnage

En ayant pour but de vérifier l'efficacité des différentes versions des algorithmes de comparaison, ceux-ci ont été testés avec les données d'étalonnage à 4 ppb. L'objectif était d'évaluer leur capacité à délivrer le résultat le plus exact possible entre les deux détecteurs. Pour ce faire, ces données ont été introduites dans les différents programmes, puis les données « validées », correspondant à la valeur FID ou MS, sélectionnées ont ensuite été comparées avec les concentrations injectées pour l'étalonnage (soit environ 4 ppb). Par exemple, le Tableau III-6 montre les résultats d'une injection à 4 ppb du benzène, α -pinène, méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) et tétrachlorométhane obtenus par le FID et le MS ainsi que par les 3 algorithmes présentés précédemment.

Tableau III-6 : Exemples de résultats pour quatre COV quantifiés à 4 ppb en utilisant la détection FID et MS puis les algorithmes V1, V1 opti et V2

Composé	Concentration injectée (ppb)	Valeur FID (ppb)	Valeur MS (ppb)	V1 (ppb)	V1 opti (ppb)	V2 (ppb)
benzène	4,04 ± 0,06	3,97 ± 0,02	3,82 ± 0,05	3,97 ± 0,02	3,82 ± 0,05	3,97 ± 0,02
α -pinène	4,04 ± 0,06	4,15 ± 0,04	4,08 ± 0,15	4,15 ± 0,04	4,08 ± 0,15	4,08 ± 0,15
méthyl <i>tert</i> -butyl éther	3,99 ± 0,06	<i>Non détecté</i>	3,93 ± 0,11	3,93 ± 0,11	3,93 ± 0,11	3,93 ± 0,11
tétrachlorométhane	4,00 ± 0,06	3,25 ± 0,11	3,83 ± 0,26	3,83 ± 0,26	3,83 ± 0,26	3,83 ± 0,26

En choisissant les résultats FID et MS pour le benzène et le tétrachlorométhane, les algorithmes V1 et V2 ont sélectionné les résultats les plus proches de la concentration injectée.

V1 opti, en revanche, n'a opté que pour des résultats provenant du MS, ce qui pose question sur sa capacité à réellement prendre en compte le meilleur des deux détecteurs. En effet, si cela est convenable pour les trois derniers composés du tableau, le choix du détecteur MS pour le benzène ne semble pas être le plus adapté.

Le MTBE est un composé coélué en FID, or, tous les algorithmes ont réussi à sélectionner la valeur du MS comme donnée validée.

Pour l' α -pinène, V1 et V2 n'ont pas opté pour le même résultat. La différence provient du fait que V1 étudie uniquement la différence entre FID et MS, en l'occurrence ici, inférieure aux paramètres C_Gap est %_Gap, donc le FID a été sélectionné. V2 quant à lui est développé pour sélectionner une donnée validée à partir des résultats d'exactitude. Celle du MS étant sensiblement plus grande que celle du FID (Annexe XI), ce premier détecteur a été choisi. Il est tout de même à noter que dans les deux cas, les concentrations sélectionnées sont acceptables car incluses dans les incertitudes de mesures.

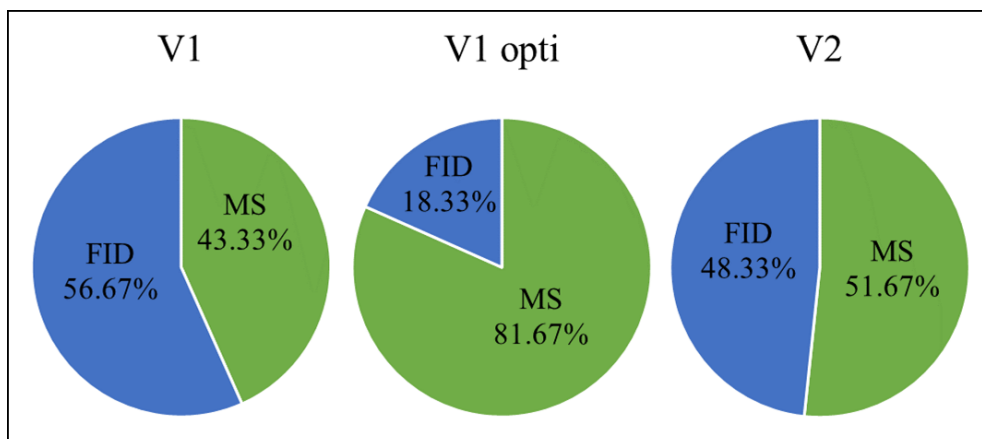


Figure III-7 : Proportion de résultats FID et MS sélectionnés par les différents algorithmes

La Figure III-7 montre la proportion de résultats FID ou MS sélectionnés par chacun des algorithmes, pour toutes les molécules étalonnées. Si les proportions sont réparties quasi-équitablement pour V1 et V2, la version optimisée de V1 semble favoriser une trop grande proportion de MS au détriment du FID. Or, il a été montré que dans certains cas, le FID est plus adapté que le MS, car plus sensible et répétable.

Finalement, pour évaluer si les programmes sont en capacité de délivrer des résultats fiables pour tout type de molécule étalonnée, il est possible de calculer les pourcentages de recouvrement (%R) par rapport à la concentration injectée selon l'Équation III-7. La Figure III-8 montre les résultats des %R moyennés par famille obtenus par le FID, le MS, et les trois algorithmes.

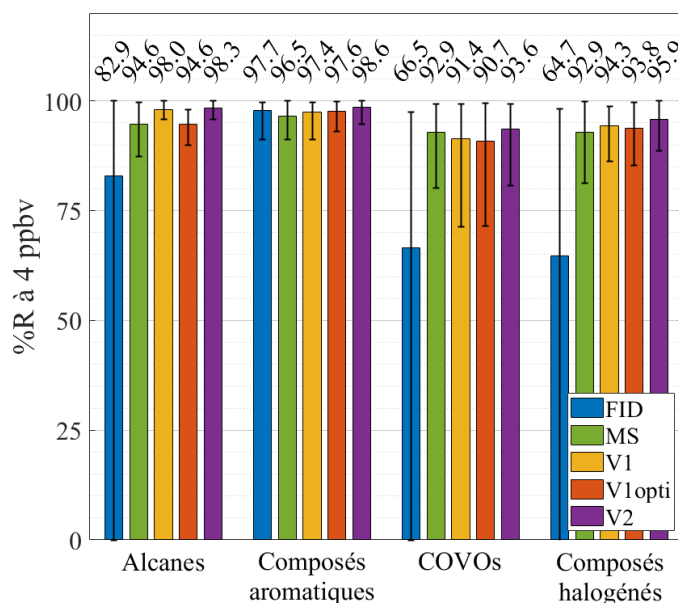


Figure III-8 : Pourcentages de recouvrement (%R) moyens par famille de COV des concentrations obtenues à 4 ppbv par le FID, le MS et les 3 algorithmes testés. Les barres d'erreurs représentent les %R minimums et maximums obtenus (0 % correspond aux composés non-détectés)

Comme montré dans cette figure, le FID seul souffre de certaines coélutions réduisant son efficacité moyenne.

On observe également que V1 opti ne semble apporter aucune amélioration par rapport à la version initiale V1. Compte tenu de ce résultat et du manque de finesse pour la sélection du FID, celui-ci n'a pas été conservé pour la suite de l'étude.

En revanche, les pourcentages de recouvrement de V1 et V2 montrent leur capacité à fournir des résultats fiables, supérieurs à 90 %. V2 reste néanmoins légèrement plus convainquant dans la mesure où celui-ci fait entrer en compte les limites de détection des composés et sélectionne le détecteur le plus fiable selon les calculs d'exactitudes.

III.4 Conclusion

Ce chapitre traite de la préparation et de la validation du système TD-GD-FID/MS et de l'automatisation de son traitement de données dans le but de le rendre optimal pour la mesure de COV dans l'air ambiant. Pour cela, le chapitre s'est divisé en trois parties. L'une traite des différentes normes pouvant être utilisées comme référence pour l'évaluation de l'instrument, l'autre de l'étude de performances des deux détecteurs pour valider leur fiabilité. La dernière discute du développement de différents algorithmes conçus pour sélectionner automatiquement un résultat fiable parmi ces deux détecteurs.

Dans un premier temps, les recommandations et normes existantes dans le domaine des mesures de COV dans l'air ambiant ont été comparées afin de sélectionner l'une d'entre elles comme référence pour l'évaluation de l'instrument utilisé. Le premier document provenait de l'infrastructure de recherche ACTRIS et décrivait les recommandations faites pour assurer des mesures de NMHC fiables dans l'air ambiant. L'instrument semblerait convenir aux méthodes préconisées par ACTRIS pour la mesure de ces composés dans l'air ambiant. Le second était une norme européenne dédiée à la mesure du benzène dans l'air avec un système en continu. Bien que très complète, cette norme ne pouvait pas servir de référence pour l'étalonnage d'une grande quantité de COV car celle-ci est spécifique à un seul composé. La troisième était une recommandation de l'US EPA pour la mesure de nombreux COV dans l'air avec mesures hors ligne. Cette méthode aurait pu convenir pour tester les performances de notre système mais n'a pas été retenue car elle n'est pas adaptée aux mesures en ligne. De plus, il ne s'agit pour l'instant que de recommandations et non d'une norme. Finalement, le dernier document était une norme publiée par le gouvernement chinois spécifique à la mesure en ligne et en continu de COV dans l'air. C'est cette dernière qui a été choisie comme référence pour la suite de l'étude. Cette norme spécifie différents critères tels que des valeurs de linéarités, de répétabilités, d'exactitudes et de limites de détection.

Dans un second temps, à partir des calculs tirés de la norme chinoise, les études de performances de l'instrument et notamment de chacun des détecteurs ont été faites pour 85 COV provenant de 2 bouteilles de standards gazeux certifiés. La linéarité des droites d'étalonnage a tout d'abord été estimée à l'aide du coefficient de corrélation et a montré une réponse linéaire pour l'ensemble des composés. Puis la répétabilité, définie par le pourcentage RSD, a été calculée à 4 ppb. La répétabilité est meilleure pour le FID où le résultat pour tous les composés est inférieur à 10 %, mais reste acceptable pour le MS avec plus de 97 % des composés validant le critère. Pour l'exactitude, le %R a été calculé à 4 ppb également. Celui-ci passe le critère de 90 % pour tous les NMHCs mais quelques écarts sont à noter pour les

COVO et les composés halogénés, notamment pour le FID. Enfin, les limites de détection ont permis de montrer que le détecteur FID est en règle générale plus sensible que le MS, avec 75 % des molécules avec une MDL inférieure au critère de 0,1 ppb.

Cette étude de performance a montré l'intérêt d'utiliser les deux détecteurs en parallèle pour le C₆-C₁₆, d'autant plus que certaines coélutions, qui ont été observées sur le FID, peuvent être corrigées par le MS.

Pour finir, dans le but de gagner un temps considérable sur le retraitement des données, trois différentes versions d'algorithmes de comparaison ont été développées et optimisées, afin de sélectionner automatiquement un résultat d'un des deux détecteurs. La première version (V1) implémentée dans le logiciel VistaMS, visait à comparer uniquement les deux résultats provenant du FID et du MS avec des paramètres définis par l'utilisateur. Cette version a été optimisée (V1 opti) afin de prendre en compte des données plus fiables telles que les limites de détection et les exactitudes du détecteur MS. Enfin, une nouvelle version a été développée sur Matlab (V2). Celle-ci permet de prendre réellement en compte les performances de chaque détecteur dans le but de fournir le résultat le plus fiable possible. V1 s'est montré efficace et fiable lors du test avec les données d'étalonnage, mais dans la mesure où les paramètres C_Gap et %_Gap sont choisis manuellement, des erreurs pourraient être faites en conditions réelles. V1 opti, s'est avéré trop peu sélectif car le détecteur MS était sélectionné en grande majorité avec ce programme. Il n'a donc pas été retenu pour la suite de l'étude. Enfin, V2 a pu prouver son efficacité lors des essais avec les données d'étalonnage. Ce programme étant nourri par les études de performances, sa fiabilité est légèrement améliorée. De plus, comme celui-ci prend en compte les MDLs de chaque détecteur, il devrait être plus fiable lors de l'analyse de faibles concentrations comme cela peut être le cas dans l'air ambiant extérieur. Cette nouvelle version sera donc à tester en conditions réelles.

Dans la mesure où plus de 1000 chromatogrammes peuvent être acquis lors de campagnes de mesures de terrain, l'algorithme V2 pourrait représenter une avancée significative dans le retraitement automatique de données. En effet, de nombreux challenges sont rencontrés lors de la mesure de COV, notamment en conditions de terrain, en particulier le temps de retraitement des données. Ainsi, ce genre d'algorithme qui exploite la complémentarité des méthodes multi-analytiques pourrait être utile dans d'autres systèmes avec double détection ou alors, lors de campagnes déployant différents instruments si ceux-ci sont suffisamment bien étalonnés.

Chapitre IV

Ce quatrième chapitre vise à présenter les mesures et résultats relatifs au TD-GC-FID/MS déployé pendant la campagne ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban forest*) sur le site de mesure de la forêt de Rambouillet. D'une part, la fiabilité et la stabilité du système ont été vérifiées en conditions de terrain. Puis les données de COV obtenues pendant cette campagne ont servi à évaluer les algorithmes développés dans le chapitre précédent dans des conditions réelles. D'autre part, les résultats obtenus ont été comparés avec les conditions météorologiques, les concentrations en oxydants atmosphériques et les mesures de COV des autres équipes participantes.

Table des matières

IV.1 Description et objectifs de la campagne.....	108
IV.1.1 Projet ACROSS	108
IV.1.2 Site de mesures dans la forêt de Rambouillet	110
IV.2 Mesures de COV avec le TD-GC-FID/MS.....	113
IV.2.1 Suivi de l'étalonnage du système	114
IV.2.2 Injection d'un cylindre de BTEX à l'entrée du manifold.....	115
IV.3 Résultats du TD-GC-FID/MS.....	117
IV.3.1 Traitement de données avec les algorithmes V1 et V2 [219].....	117
IV.3.2 Résultats du TD-GC-FID/MS durant la campagne.....	119
IV.4 Résultats.....	121
IV.4.1 Paramètres météorologiques sur le site de Rambouillet.....	121
IV.4.2 Caractérisation de la phase gazeuse sur le site de Rambouillet	123
IV.4.3 COV mesurés pendant la campagne ACROSS sur le site du SIRTa en région Parisienne.....	129
IV.5 Comparaison des mesures de COV avec les autres équipes participantes	131
IV.5.1 Caractéristiques des appareils par équipe.....	132
IV.5.2 Comparaison des mesures de COV au sol et au sommet de la tour	133
IV.6 Conclusion.....	139

Chapitre IV. Mesures des COV en milieu forestier : Campagne ACROSS – Forêt de Rambouillet

IV.1 Description et objectifs de la campagne

Effectuées sur le terrain, les campagnes de mesures d'espèces émises dans l'air extérieur servent, depuis de nombreuses années, à évaluer la qualité de l'air ambiant. Elles ont notamment permis d'identifier et d'observer les substances primaires (directement émises dans l'air) et secondaires (issues de réactions des substances primaires) critiques pour la santé humaine et l'environnement. Les mesures de terrain permettent donc d'analyser des espèces qui seront ensuite étudiées en laboratoire afin de déterminer leurs devenir dans l'atmosphère. Ces données sont également mises en parallèle avec des modèles dans le but d'affiner les schémas réactionnels et d'identifier de nouvelles constantes pour affiner les calculs [220].

Ces dernières décennies, de nombreux progrès ont été faits quant à la compréhension des causes et des conséquences des émissions primaires puis secondaires dans les environnements urbains, affectant la qualité de l'air [221]. Ainsi, les substances critiques peuvent désormais être ciblées et suivies via différentes stations de mesures dans les villes [222].

Cependant, il reste encore aujourd'hui de nombreux phénomènes nécessitant d'être étudiés afin d'améliorer leur compréhension, telle que la formation d'Aérosols Organiques Secondaire (AOS) [223]. Des études [224,225] ont notamment montré que les mélanges entre Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) (émis par les plantes et les arbres), et l'air pollué urbain, pourraient, via des réactions d'oxydation avec des espèces anthropiques, entraîner des changements dans la production de COVO et d'AOS.

IV.1.1 Projet ACROSS

Le projet ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban forest*) s'inscrit dans le cadre de l'initiative MOPGA (*Make Our Planet Great Again*). L'objectif de cette campagne multisites de la région parisienne était d'investiguer les émissions résultant des mélanges de masses d'air urbaines et naturelles afin de comprendre si ces mélanges modifient la production de COVO, ce qui impacterait la formation d'AOS, d'ozone et autres composés secondaires [226,227].

Cette campagne a eu lieu du 14 juin au 25 juillet 2022. Elle a impliqué plusieurs laboratoires nationaux et internationaux (cf. Tableau IV-1) et s'est déroulée sur différents sites de mesures terrestres de la région parisienne ; dans des zones urbaines, périurbaines et rurales, puis, via des observations aéroportées autour de Paris [228]. Ces sites sont présentés dans la Figure IV-1.

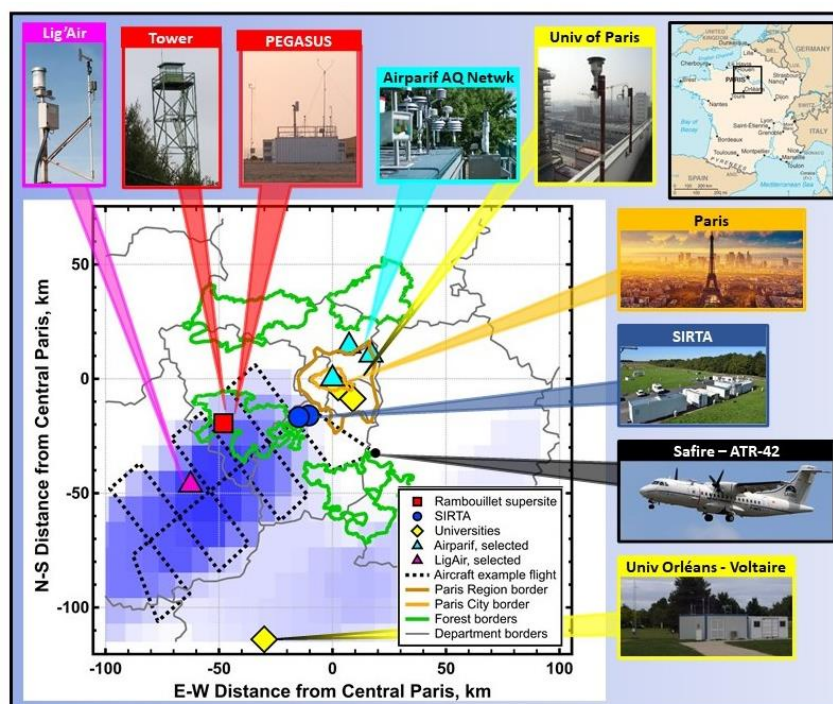


Figure IV-1 : Sites de mesures déployés pour la campagne ACROSS [227]

La Figure IV-2, représente schématiquement les objectifs de la campagne ACROSS. D'une part, les mesures réalisées à Paris et en région parisienne (comme celles des COV, des particules primaires (PM) et des oxydes d'azote (NOx)) visaient à étudier les émissions de pollution primaire. On y retrouve les sites d'Airparif, de l'université de Paris et du SIRTa. D'autre part, les émissions biogéniques (COVB) et la pollution secondaire tels que les Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO), l'ozone troposphérique et les particules secondaires, ont été étudiées, au sol et à 40 m de hauteur (tour), dans une zone forestière située à environ 80 km de Paris (carré rouge de la Figure IV-1). Enfin, des observations aéroportées suivant les masses d'air urbaines parisiennes dans un rayon de 150 km ont été faites à l'aide de l'avion scientifique ATR-42 de SAFIRE (Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement) [228].

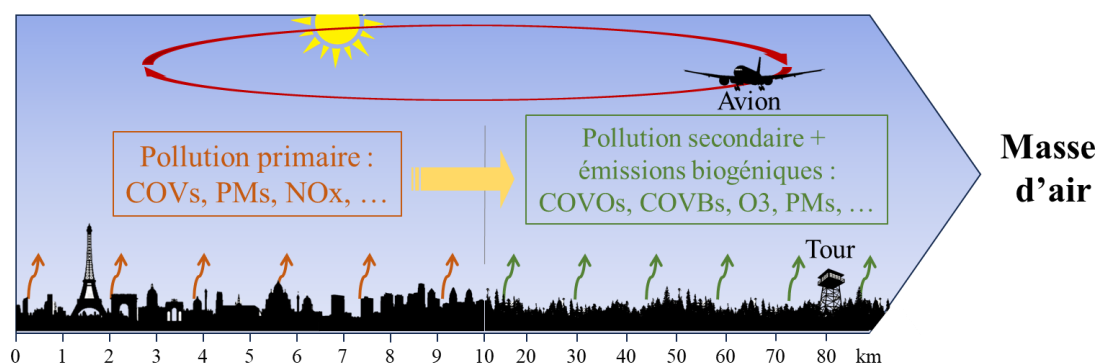


Figure IV-2 : Schéma des objectifs de la campagne ACROSS [226,227]

IV.1.2 Site de mesures dans la forêt de Rambouillet

Parmi les différents sites de mesures, celui situé dans la forêt de Rambouillet avait pour but d'étudier les émissions naturelles, ainsi que la pollution secondaire générée par les masses d'air urbaines de la région parisienne.

Caractéristiques de la forêt

La forêt de Rambouillet est un lieu de choix pour l'étude des interactions entre masses d'air urbaines et naturelles. Elle se situe en effet à environ 40 km au sud-ouest de Paris et s'étend sur plus de 14 000 ha. Sa proximité avec la capitale et sa superficie font d'elle un lieu privilégié pour étudier ces interactions.

Ce massif forestier est composé de différentes espèces de végétation. En 2020, les feuillus représentaient 79 % de la surface totale de la forêt, dont 73 % de chênes, 2 % de châtaigniers, 2 % de hêtres et 2 % d'autres espèces. Les résineux représentaient quant à eux 21 % dont 10 % de pins sylvestres, 10 % de pins laricio et 1 % d'autres espèces [229].

Le climat de cette forêt correspond à celui de la région Ile de France. Il s'agit d'un climat océanique dégradé, c'est-à-dire compris entre l'influence océanique et semi-continentale, relativement doux et humide [230].

Site de mesures et implantation des équipes

Le site de mesures dans la forêt de Rambouillet est situé à environ 80 km du centre de Paris comme montré dans la Figure IV-3. Ce lieu a été choisi car une tour de guet haute de 40 m utilisée pour la lutte contre les incendies s'y trouve, ce qui est optimal pour les mesures au-dessus de la canopée.

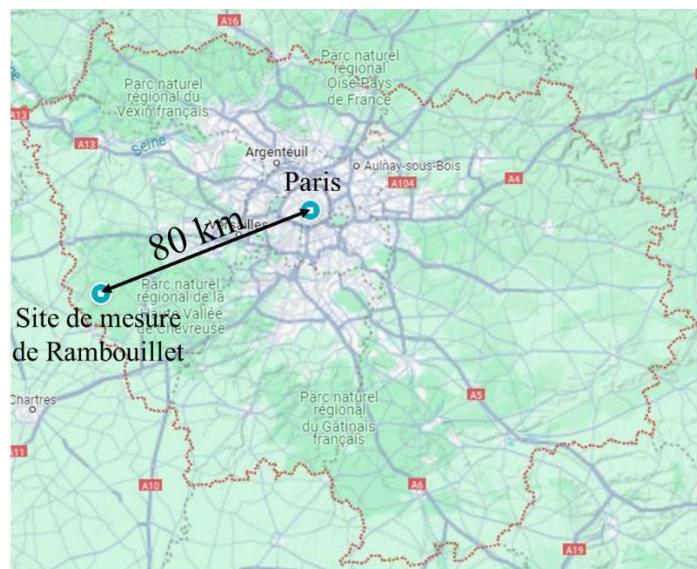


Figure IV-3 : Plan du site de mesures dans la forêt de Rambouillet, et distance avec le centre de Paris

Le site est clôturé et possède une surface utilisable d'environ 700 m². La Figure IV-4 montre l'implantation des différents laboratoires dans les conteneurs.

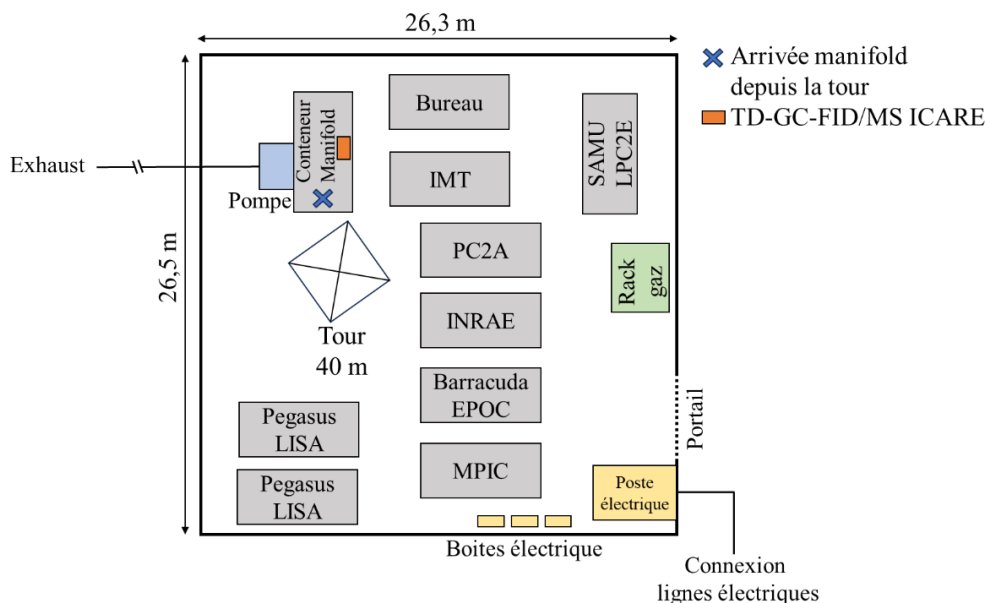


Figure IV-4 : Schéma de l'implantation du site de mesures de Rambouillet

Centrée sur la gauche du site, se trouve la tour de guet. Un manifold en Pyrex[®], de 18,8 cm² de section transversale et équipé de 10 ports d'1/4 de pouce, a été spécialement conçu pour la campagne. Il a été utilisé pour prélever l'air en haut de la tour avec un débit de 2400 L.min⁻¹ (vitesse de 21,2 m.s⁻¹). Ce très haut débit a permis d'obtenir un temps de résidence de seulement 2 secondes entre l'entrée dans le manifold et les instruments situés en bas de la tour, pour limiter les réactions atmosphériques dans le tube. Dans notre cas, nous avons placé l'analyseur TD-GC-FID/MS de notre laboratoire, directement dans le conteneur du manifold afin de minimiser la distance entre celui-ci et la ligne d'échantillonnage du système. Ce conteneur est équipé d'un petit système de climatisation pour réduire sa température intérieure. Les photographies du site de mesures et du conteneur du manifold où était installé le TD-GC-FID/MS sont présentées dans la Figure IV-5.



Figure IV-5 : Photographies du site de mesures (à gauche) et du conteneur du manifold où était installée la baie TD-GC-FID/MS (à droite)

Les instruments déployés sur le site de Rambouillet sont listés par espèces dans le Tableau IV-1. Certaines équipes ne sont pas présentées sur la Figure IV-4 car elles avaient déployé leurs appareils dans les conteneurs d'autres équipes, ou étaient présentes au sommet de la tour.

Tableau IV-1 : Instruments déployés à la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet

Composés	Instruments	Localisation	Laboratoire
CO, CO ₂ , CH ₄	CRDS (G2401, Picarro®)	40 m (via le manifold)	LSCE ^a
COV	PTR-ToF-MS (Kore Technology®)	2 m	LISA ^b
	PTR-ToF-MS (Kore Technology®)	2 m	EPOC ^c
	TD-GC(C2C16)-FID/MS (Chromatotec®)	40 m (via le manifold)	ICARE ^d
	TD-GC(C6C16)-FID (Chromatotec®)	40 m (via le manifold)	IMT ^e
	PTR-QiToF-MS (Ionicon®)	40 m (via le manifold)	IMT
	PTR-QiToF-MS (Ionicon®)	3 m, 5 m et 40 m	INRAE ^f
Données météo	Capteurs de température (Atexis®), de pression (Vaisala®), d'humidité (Vaisala®)	5m, 13 m, 21 m, 41 m	CNRM ^g
	Radiomètre différentiel (Kipp & Zonen®)		
	Moniteur de vent (Young®)		
	Station météorologique automatique (Vantage pro 2, Davis Instruments®)	2 m	EPOC
	Capteur d'humidité, de température	5 m	MPIC ^h
HO ₂ - RO ₂	CIMS	2 m	LPC2E ⁱ
	PERCA	40 m	IMT
HONO	LOPAP	2 m	ICARE
H ₂ SO ₄	CIMS	2 m	LPC2E
NO ₃ - N ₂ O ₅	CRDS	5 m	MPIC
NOx	Moniteur NO ₂ et NO par chimiluminescence (APNA370, Horiba®)	2 m	EPOC
	Moniteur NO ₂ (CAPS AS32M, Envea®)	2 m	ICARE
	Moniteur NO (CLD 780 TR, Eco Physics®)	2 m	ICARE
	Moniteur NO ₂ et NO (T200UP, Aerodyne®)	40 m	IMT
	Moniteur de NO ₂ (CRDS)	5 m	MPIC
O ₃	Moniteur par absorption UV (APOA370, Horiba®)	2 m	EPOC
	Moniteur par absorption UV	40 m	LISA
	Moniteur par absorption optique (205 dual Meam, 2B-technologies®)	5 m	MPIC
OH	CIMS	2 m	LPC2E
	FAGE	5m et 40 m	PC2A ^j
Particules	SMPS (DMA 3080 + CPC 3772, TSI®)	2 m	EPOC
	TEOM (FDMS 1405-F, Thermo®)	2 m	EPOC
	HR-ToF-AMS	40 m	IMT
	HR-ToF-AMS	2 m	IMT
	Carbone Suie (AE33, Magee scientific®)	2 m	LISA
	Diffusion des particules aérosols (3563, TSI®)	2 m	LISA
	Carbone organique élémentaire (DIGITEL envirosense®)	2 m	LISA
	OPC (GRIMM 1.109, Grimm Aerosol Technik®)	2 m	LISA
	Aérosols organiques (LTQ Orbitrap MS, Thermo®)	2 m	LISA
	TEOM (FDMS, Thermo®)	2 m	LISA
	ToF-CIMS (Aerodyn Research®)	40 m	LISA

^aLaboratoire des sciences du Climat et de l'Environnement (Université Versailles – Paris – Saclay), ^bLaboratoire Interuniversitaire des systèmes atmosphériques (Université Paris – Est – Créteil), ^cEnvironnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (Université de Bordeaux), ^dInstitut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement (CNRS d'Orléans), ^eInstitut Mines Télécom Nord Europe (Université Lille – Douai), ^fInstitut National de la Recherche pour l'agriculture, l'Alimentation et l'Environnement (Université Paris – Saclay), ^gCentre National de Recherches Météorologiques (Toulouse), ^hMax Planck Institute for Chemistry (Mayence, Allemagne), ⁱLaboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace (CNRS d'Orléans), ^jPhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (Université de Lille)

Les mesures des participants ont été répartis entre des prélèvements au sol et au-dessus de la canopée avec ou sans connexion au manifold, afin de couvrir l'ensemble de l'environnement forestier.

IV.2 Mesures de COV avec le TD-GC-FID/MS

La contribution du laboratoire ICARE lors de la campagne ACROSS a été la mesure des COV au-dessus de la canopée avec le TD-GC-FID/MS, via le manifold. Des mesures de NO_x et de HONO au sol ont également été réalisées mais ne seront pas décrites dans ce manuscrit. L'analyseur a fonctionné de manière automatique pendant l'intégralité de la campagne (du 17 juin au 24 juillet). La Figure IV-6 montre le recouvrement du C₂-C₆ FID et du C₆-C₁₆ FID et MS sur toute la période de mesures.

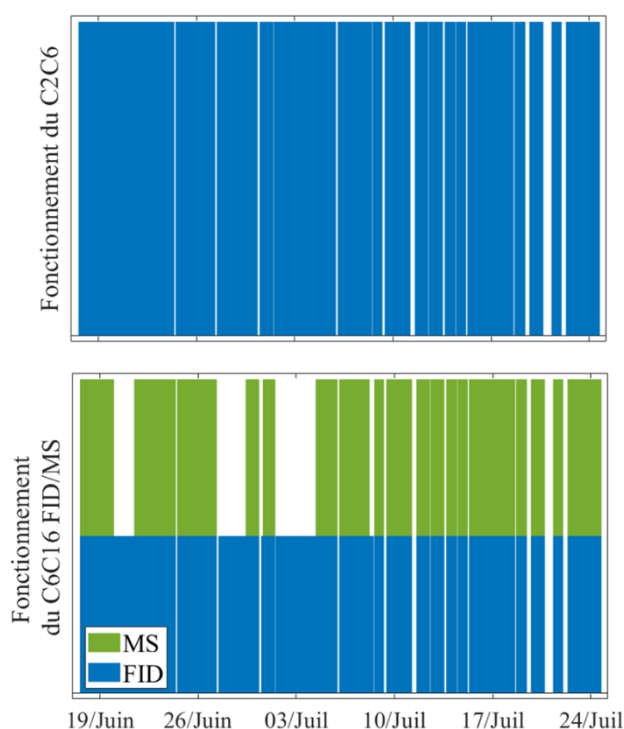


Figure IV-6 : Temps de fonctionnement du TD-GC-FID/MS

Durant la campagne, de nombreuses microcoupures de courant se sont produites, entraînant l'arrêt de l'appareil. Malgré ces coupures, le système a pu redémarrer automatiquement, évitant une perte trop importante de données. Cependant, si le C₂-C₆ FID et le C₆-C₁₆ FID ont redémarré seuls lors de la remise sous tension, le spectromètre de masse a nécessité l'intervention humaine pour de nouveau collecter les données du C₆-C₁₆. Un problème de synchronisation automatique entre les logiciels Vistachrom et VistaMS en est à l'origine. Ceci a ensuite été résolu en milieu de campagne. Ainsi, l'instrument a finalement fonctionné 81 % du temps avec les FID et 65 % avec le MS.

IV.2.1 Suivi de l'étalonnage du système

Afin de s'assurer de la fiabilité des analyses tout au long de la campagne de mesures, l'instrument a été préalablement étalonné et validé avec la norme HJ 1010-2018 [217] et dont les résultats sont présentés dans la section III.2.

Etalonnage interne

Pour s'assurer de la stabilité du système pendant 1 mois et demi, l'étalonnage dit « interne », avec les tubes à perméation, (présenté dans la section II.6.1) a été fait tous les deux ou trois jours pendant la campagne. La Figure IV-7 montre les résultats de cet étalonnage interne. On y retrouve le *n*-butane et le *n*-hexane quantifiés par le C₂-C₆ à gauche, et le *n*-hexane, le benzène et le *n*-décane quantifiés par le C₆-C₁₆ avec les détecteurs FID et MS à droite.

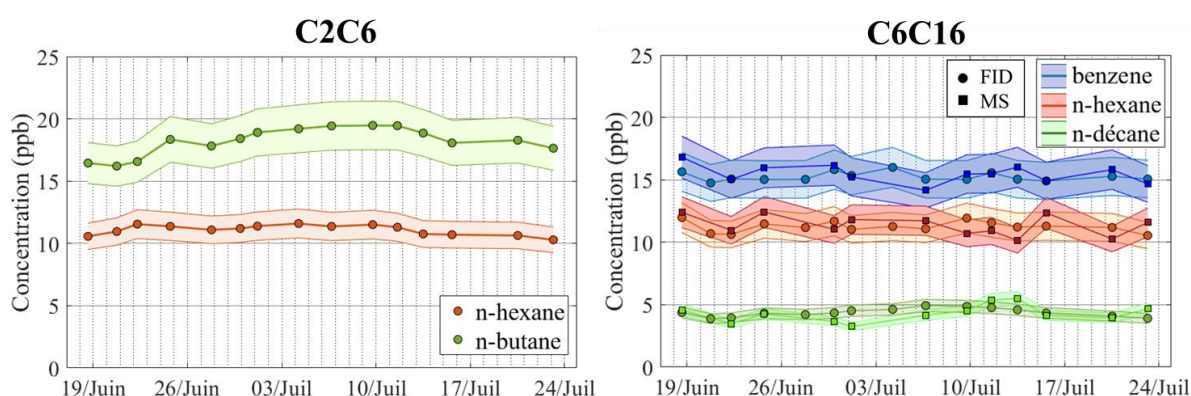


Figure IV-7 : Concentrations des composés de l'étalonnage interne pendant la campagne de mesures. A gauche, le *n*-butane et *n*-hexane quantifiés par le C₂-C₆ et à droite, le *n*-hexane, benzène et *n*-décane quantifiés sur le C₆-C₁₆ en FID et MS. (Barres d'erreur = 10 %)

D'après la Figure IV-7 et le Tableau IV-2, on constate que l'instrument a présenté une très bonne stabilité avec des écarts relatifs standards (RSD) globalement inférieurs à 10 %, excepté pour le *n*-décane quantifié avec le MS. Il a en effet été montré dans le chapitre précédent que ce détecteur est moins stable que le FID sur le long terme. Cependant, il est à noter que les deux détecteurs ont, en moyenne, quantifié sensiblement les mêmes concentrations de *n*-hexane, benzène et *n*-décane. Enfin, le *n*-hexane, quantifié à la fois sur le C₂-C₆ et le C₆-C₁₆ montre que les deux GCs sont en accord.

Tableau IV-2 : Concentrations moyennes et RSD des étalonnages internes obtenus durant la campagne

		<i>n</i> -butane	<i>n</i> -hexane	benzène	<i>n</i> -décane
C ₂ -C ₆	Conc. moy.	18,21 ppb	11,09 ppb	-	-
	RSD	6,02 %	3,68 %		
C ₆ -C ₁₆ FID	Conc. moy.	-	11,25 ppb	15,24 ppb	4,38 ppb
	RSD		3,86 %	2,35 %	7,68 %
C ₆ -C ₁₆ MS	Conc. moy.	-	11,36 ppb	15,48 ppb	4,29 ppb
	RSD		7,11 %	6,71 %	15,97 %

IV.2.2 Injection d'un cylindre de BTEX à l'entrée du manifold

Dans le but de vérifier que les COV sont bien transportés depuis l'entrée du manifold (en haut de la tour) jusqu'à l'analyseur, un test avec une bouteille de gaz étalon contenant du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des *m&p*-xylènes et de l'*o*-xylène (BTEX) a été réalisé.

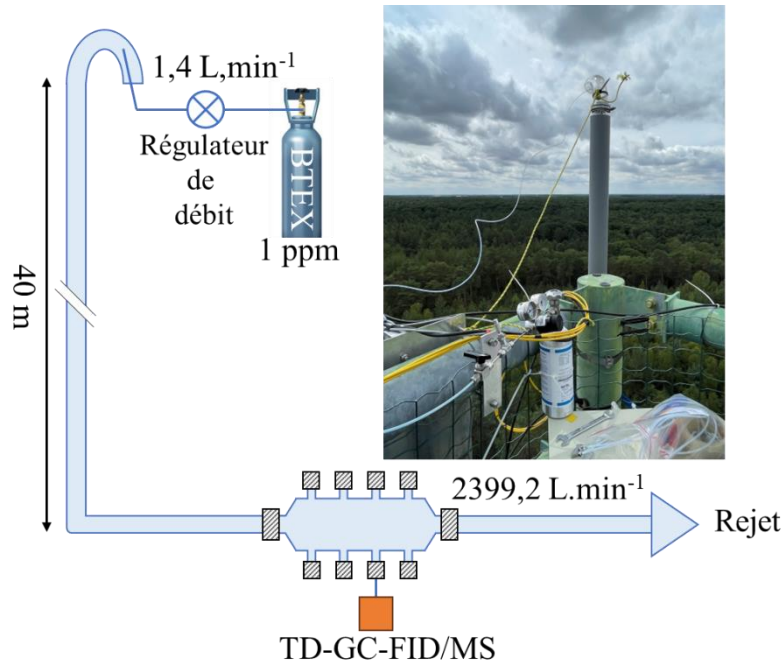


Figure IV-8 : Schéma et photographie du montage de l'injection de BTEX à l'entrée du manifold

Le montage, dont le schéma et une photographie sont présentés dans la Figure IV-8, est le suivant :

- Tout d'abord, un cylindre contenant environ 1 ppm de BTEX a été placé en haut de la tour de guet, à l'entrée du manifold.
- Un régulateur de débit a permis de libérer le gaz provenant du cylindre avec un débit de 1,4 L.min⁻¹.
- Enfin, le débit de dilution correspond à l'air ambiant extérieur aspiré par la pompe du manifold avec un débit de 2399,2 L.min⁻¹.

La concentration en BTEX attendue est déterminée selon l'Équation IV-1 suivante :

$$C_{attendue} = \frac{C_{bouteille} \times d_{bouteille}}{(d_{manifold} + d_{bouteille})} = 0,58 \text{ ppb} \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec, $C_{attendue}$; la concentration attendue à la sortie du manifold en ppb, $C_{bouteille}$; la concentration dans la bouteille de BTEX en ppb, $d_{manifold}$; le débit de la pompe du manifold en L.min⁻¹, et $d_{bouteille}$; le débit réglé à la sortie de la bouteille de standard en L.min⁻¹.

La Figure IV-9 montre le chromatogramme FID résultant de l'injection de BTEX dans le manifold. L'analyse du chromatogramme précédent l'injection a montré que seul le toluène a

été détecté dans l'air ambiant à une concentration de 0,02 ppb. La concentration en toluène obtenue est donc de 0,69 ppb.

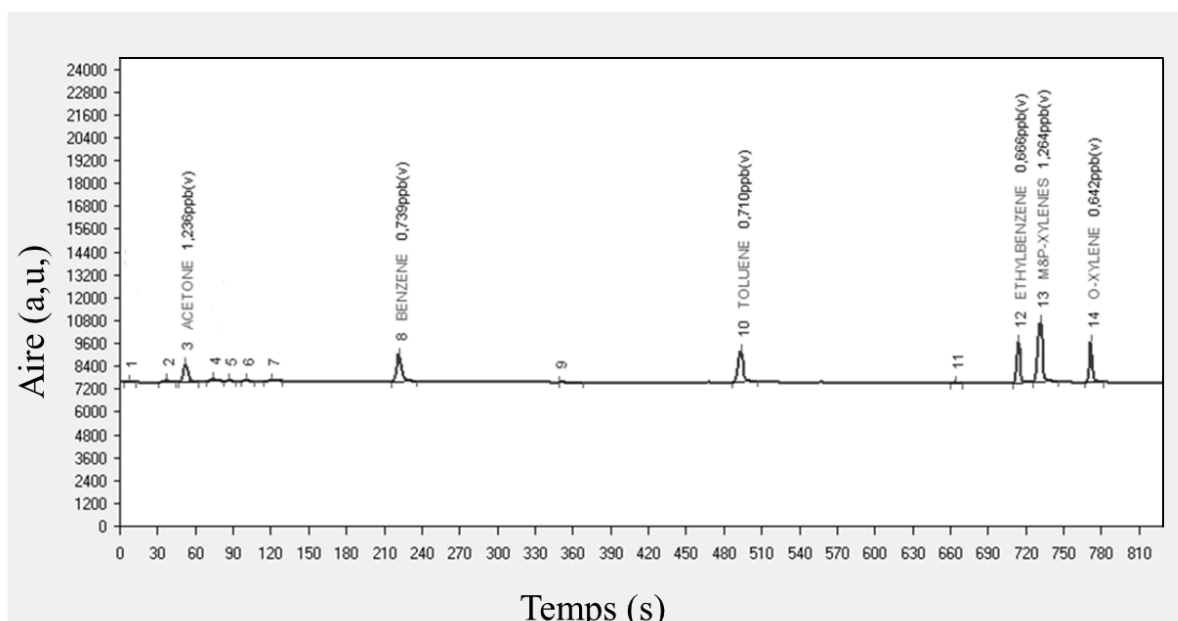


Figure IV-9 : Chromatogramme FID de l'injection de BTEX dans le manifold

Cette expérience permet de montrer que l'air échantillonné en haut de la tour de guet via le manifold est bien transporté jusqu'aux instruments placés au sol, et ce, de manière quantitative.

Les incertitudes de cette mesure sont les suivantes :

- Incertitude du cylindre donnée à $\pm 5 \%$.
- Incertitude de la mesure du débit et du régulateur de débit estimée à $\pm 20 \%$.
- Incertitude sur l'étalonnage des BTEX à 0,5 ppb : $\pm 10 \%$.
- Incertitude sur la mesure du débit de la pompe du manifold : $\pm 25 \%$.

$$I = \sqrt{I_{\text{cylindre}}^2 + I_{\text{débit cylindre}}^2 + I_{\text{BTEX}}^2 + I_{\text{débit manifold}}^2} = 33 \% \quad \text{Équation IV-2}$$

Le Tableau IV-3 montre les concentrations attendues et analysées par l'instrument lors du test du manifold. Pour tous les BTEX, les écarts relatifs sont compris dans l'incertitude de la mesure (33 %). Le benzène est le composé dont l'écart est le plus important mais reste dans la zone de tolérance.

Tableau IV-3 : Concentrations en BTEX attendues et détectées lors du test du manifold, ainsi que les écarts relatifs résultants

	Concentration bouteille (ppb)	Concentration attendue (ppb)	Concentration obtenue (ppb)	Ecart relatif (%)
benzène	1050	0,61	0,74	21,3
toluène	1050	0,61	0,69	13,1
éthylbenzène	999	0,58	0,67	15,5
m&p-xylènes	999	1,16	1,26	8,62
o-xylène	999	0,58	0,64	10,3

IV.3 Résultats du TD-GC-FID/MS

IV.3.1 Traitement de données avec les algorithmes V1 et V2 [219]

A l'issue de la campagne ACROSS, le TD-GC-FID/MS a généré une quantité considérable de résultats à traiter. En effet, un grand nombre de molécules sont détectées par chromatogramme (entre 20 et 50). Or, durant cette campagne d'environ un mois et demi, plus de 1000 chromatogrammes ont été générés avec le détecteur FID et 850 avec le MS (soit environ 25 chromatogrammes par jour), ce qui revient au total à retraiter plus de 30 000 molécules pendant la campagne. Réaliser ce travail manuellement prend énormément de temps et peut entraîner des biais ou des erreurs d'origine humaine. Il y a donc nécessité d'automatiser au mieux le traitement des données de manière fiable et robuste.

L'identification automatique des molécules avec leur temps de rétention théorique pour le détecteur FID était déjà un gain de temps considérable sur le retraitement. Cependant, les conditions ambiantes, parfois difficilement contrôlables sur le terrain, ont causé des écarts sur ces temps, générant des erreurs d'identifications fréquentes. En ajoutant le détecteur MS et donc le paramètre d'ion spécifique à chaque molécule, les fenêtres de temps de rétention peuvent être élargies, et corriger les erreurs du FID. Cependant, l'étape de vérification entre le chromatogramme FID et MS est également très longue et peut être optimisée.

C'est pourquoi, les algorithmes de sélection V1 et V2 (présentés dans la section III.3), permettant de sélectionner le résultat FID ou MS, ont été testés lors de cette campagne, afin de les confronter aux difficultés liées au terrain. Pour rappel, V1 est l'algorithme déjà implémenté dans le logiciel de retraitement VistaMS, et V2, a été développé sur Matlab afin d'améliorer la fiabilité de la sélection. Les résultats des principaux composés détectés par l'instrument pendant une journée et sélectionnés par les algorithmes sont présentés dans la Figure IV-10.

De faibles teneurs en COV ont été détectées, tels que des monoterpènes (α -pinène, β -pinène), des COVO (acétone et MVK) et des composés aromatiques (benzène et toluène). Les concentrations des composés majoritaires obtenues avec V1 et V2 après le retraitement automatique diffèrent de moins de 10 %. Cependant, on remarque que le profil d' α -pinène varie légèrement entre V1 et V2. Cette variation est due à une différence dans le choix du détecteur ; FID pour V1 et MS pour V2. Bien que cette différence n'ait pas un impact significatif pour la quantification de l' α -pinène, V2 semble plus approprié car la valeur MS a un pourcentage de recouvrement supérieur pour ce composé (voir Annexe XI). En revanche, la concentration en toluène à 19h00 UTC entre V1 et V2 révèle un fort désaccord, ce qui montre que les algorithmes n'ont pas choisi le même détecteur.

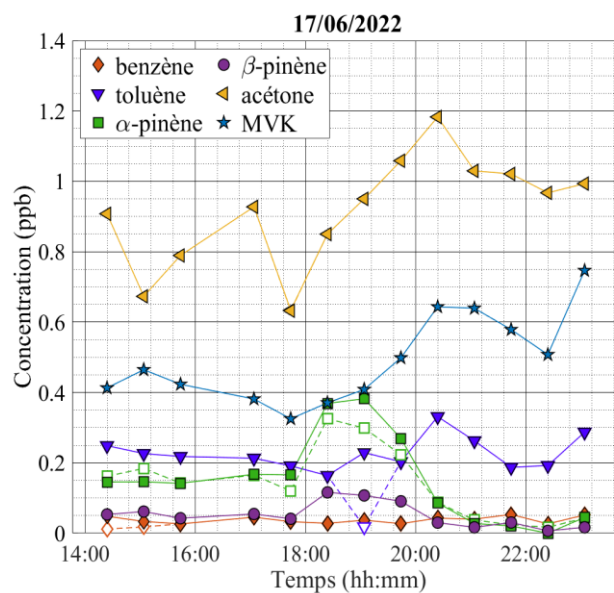


Figure IV-10 : Profil journalier du 17 juin 2022 des principaux COV détectés pendant la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet au-dessus de la canopée. Les traits en pointillés avec marqueurs ouverts correspondent aux résultats sélectionnés par V1, et les traits avec marqueurs pleins aux résultats sélectionnés par V2

Dans la Figure IV-11, les profils FID et MS du toluène ainsi que les données validées qui résultent de V1 et V2 sont présentés. Cette figure montre que V1 n'a sélectionné que le FID alors que V2 a opté pour le MS à 19 h 00. En sachant que la campagne a lieu dans une forêt périurbaine potentiellement affectée par des masses d'air urbaines pendant la journée, il est attendu que le toluène puisse être observé dans la zone environnante. Il est cependant difficile d'identifier un mécanisme météorologique ou chimique qui expliquerait une chute de concentration proche de zéro comme c'est le cas avec V1.

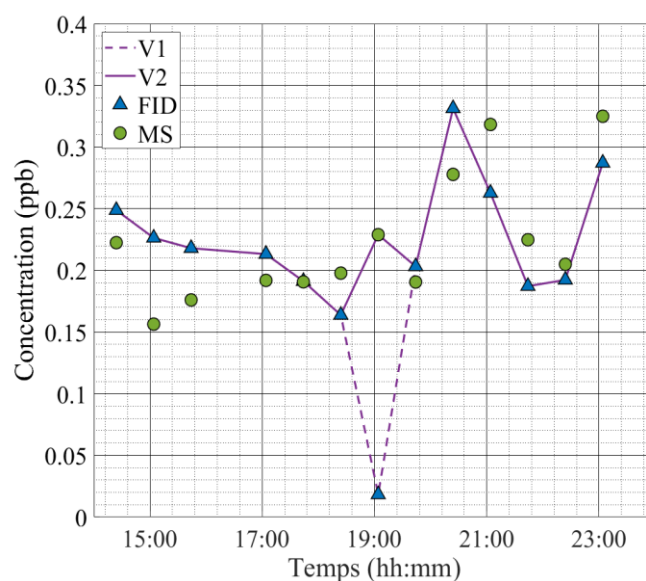


Figure IV-11 : Profil de concentration du toluène obtenu avec le FID et le MS ainsi que les données sélectionnées par V1 et V2 au cours de la journée. Le FID est représenté avec des triangles bleus, le MS avec des points verts, V1 en pointillés et V2 en trait plein.

Afin d'expliquer ce désaccord, les chromatogrammes FID et MS du toluène à 19 h 00 UTC sont montrés en Figure IV-12.

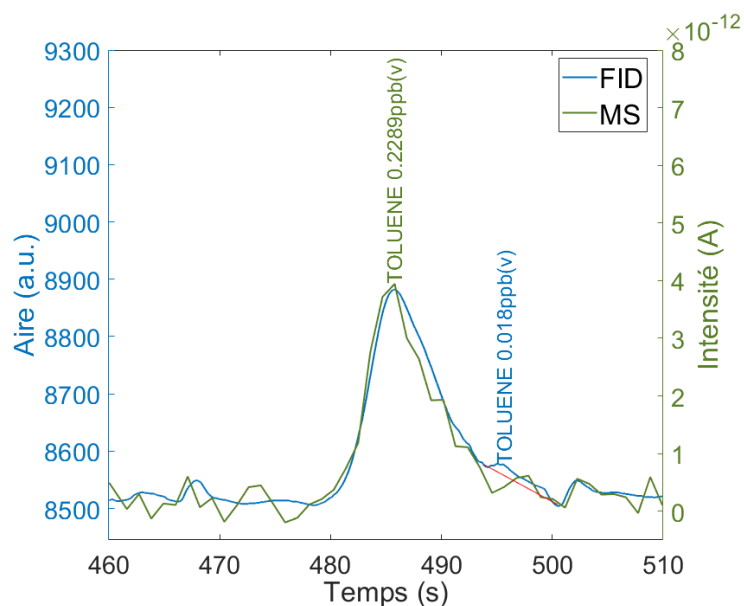


Figure IV-12 : Chromatogrammes FID (bleu) et MS (vert) au temps de rétention du toluène. Seul le rapport m/z 91 est montré pour le MS

Le FID a mal identifié le composé à cause d'un problème de ligne de base. Comme V2 a été développé pour vérifier si le FID et le MS ont des résultats assez proches pour être comparés, il lui a été possible d'identifier que le FID avait fait une erreur dans ce cas. En l'occurrence, ce problème est apparu pour le toluène dans 93 cas pour 850 (11 %) chromatogrammes durant cette campagne. V1 a laissé passer ces erreurs d'identifications dans 3 % des cas. En revanche, l'algorithme V2, a corrigé l'intégralité des problèmes à l'aide du MS, excepté pour 3 pics très proches des limites de détection.

IV.3.2 Résultats du TD-GC-FID/MS durant la campagne

Finalement, le TD-GC-FID/MS a identifié et quantifié différents COV durant la campagne ACROSS dans la forêt de Rambouillet, au-dessus de la canopée. Les différentes familles de composés détectés pendant la campagne et retraités avec V2 sont présentées dans la Figure IV-13.

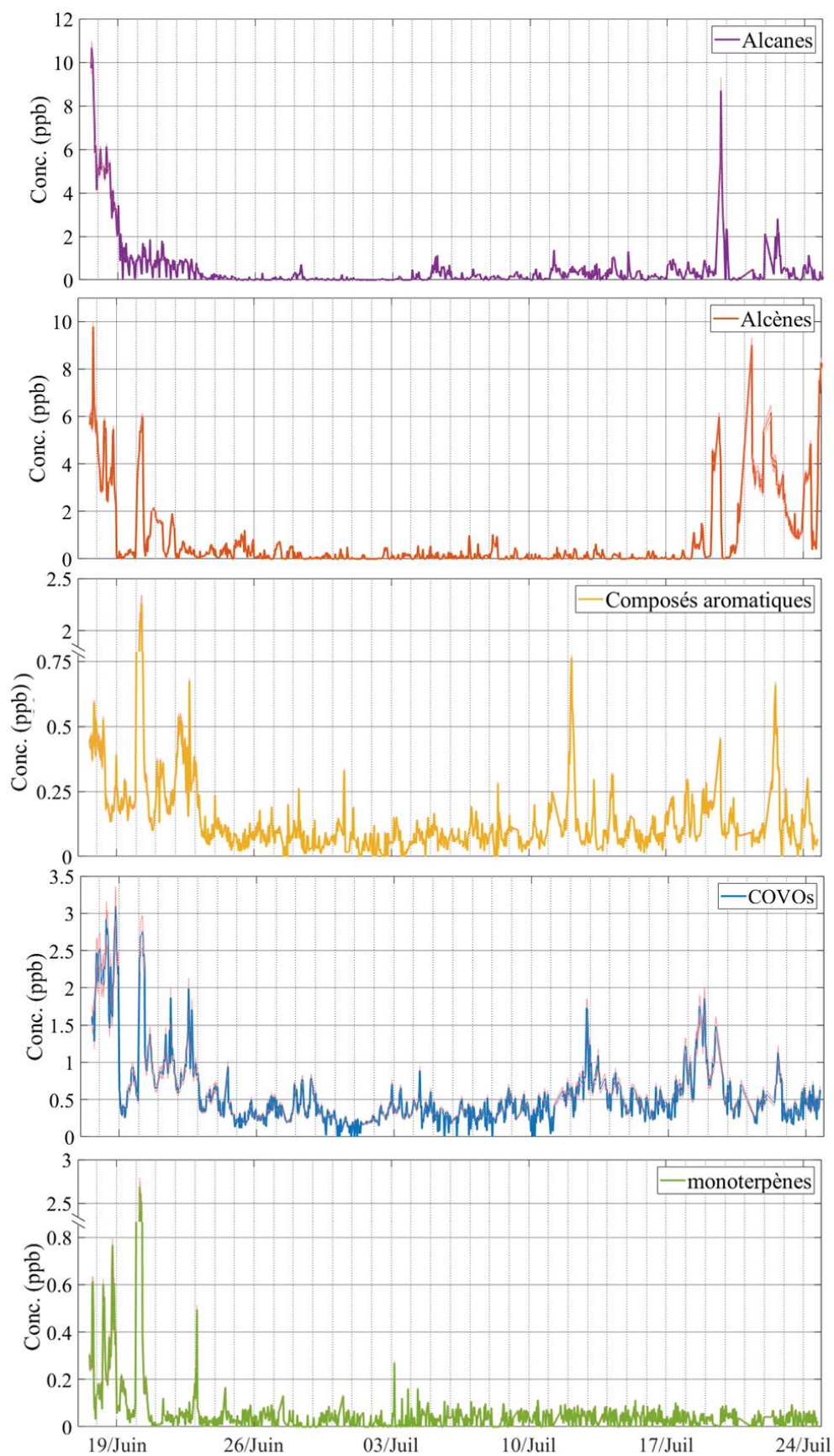


Figure IV-13 : Séries temporelles des différentes familles de COV détectés pendant la campagne de mesures au sommet de la canopée du site de la forêt de Rambouillet.

Ces graphes sont utilisés pour étudier les variations de concentrations des COV au cours du temps. Ceux-ci ont été classés selon quatre familles : les alcanes, les alcènes, les composés aromatiques, les COVO et les COVB. L'objectif est d'analyser les niveaux de concentrations des différents composés identifiés, et, en les corrélant avec les conditions météorologiques (section IV.4.1) et les concentrations en oxydants (section IV.4.2), puis de permettre d'identifier leurs sources potentielles ainsi que les périodes d'émissions plus importantes. Ces résultats seront utilisés dans la suite de ce chapitre pour l'exploitation et l'interprétation des résultats.

Les incertitudes de mesures, notées I , ont été déterminées à partir des données d'étalonnages présentées dans le chapitre précédent (Annexe X et Annexe XI) et selon l'équation ci-dessous :

$$I = \sqrt{i_{std}^2 + i_{repet}^2 + i_{exact}^2} \quad \text{Équation IV-3}$$

Avec, i_{std} ; l'incertitude liée à la bouteille d'étalon gazeux (= 1,4 %), i_{repet} ; l'incertitude liée à la répétabilité et i_{exact} ; l'incertitude liée à l'exactitude.

Ces incertitudes sont affichées sous forme de barre d'erreur rouge dans la Figure IV-13, mais ne sont pas visibles pour la plupart des familles car trop faibles (comprises en moyenne entre 0,002 et 0,004 ppb pour les alcanes, alcènes, composés aromatiques et COVB). En revanche, celles-ci sont plus importantes pour les COVO (0,04 ppb en moyenne) car les analyses de ces composés sont moins répétables.

Ici, seules les incertitudes dues à l'étalonnage des composés ont été prises en compte. Or, nous savons que l'environnement des campagnes de mesures sur le terrain peuvent générer des incertitudes supplémentaires non négligeables (stabilité électrique, température du conteneur, pression du gaz prélevé...) [214]. Difficilement quantifiables, elles n'ont pas été prises en compte dans le calcul, minimisant ainsi les incertitudes affichées. Elles ont toutefois été évaluées sur ce type d'instrument uniquement pour le benzène et n'excédaient pas 6 % [218]. La détermination des incertitudes provenant de l'environnement pourrait constituer un axe d'amélioration pour fiabiliser les résultats.

IV.4 Résultats

IV.4.1 Paramètres météorologiques sur le site de Rambouillet

Les mesures des paramètres météorologiques sur le site de Rambouillet ont été réalisées principalement par deux équipes : le CNRM et EPOC. Les différentes mesures relatives aux paramètres météorologiques sont présentées dans la Figure IV-14. La température, la vitesse et la direction du vent ainsi que l'ensoleillement ont été mesurés par le CNRM à 41 m de hauteur [231]. L'humidité relative ainsi que la pression atmosphérique ont également été mesurées par le CNRM à 5 m de hauteur [231]. Enfin, les précipitations ont été mesurées par EPOC au sol [232] entre le 28 juin et le 20 juillet. Afin d'obtenir les données manquantes du début et de la fin de la campagne, celles-ci ont été complétées par les données provenant d'une station de mesures du réseau StatlC [233] à Droue-sur-Drouette localisé à 10 km du site de mesures entre le 17 et le 28 juin et le 20 et le 24 juillet.

Pendant ce mois et demi de campagne, la température a été globalement haute ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), mais avec des conditions météorologiques assez variables. Tout d'abord plusieurs pics de chaleur se sont produits, entre le 17 et le 19 juin, le 12 et le 14 juillet et enfin, entre le 18 et le 20 juillet. Ceux-ci étaient caractérisés par des températures élevées (supérieures à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ le jour et $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la nuit), une humidité relative faible (inférieure à 30% en journée) et un vent faible ($< 5\text{ m.s}^{-1}$). On observe ensuite deux périodes pluvieuses du 19 juin au 1^{er} juillet ainsi que du 20 au 23 juillet. Durant ces périodes, jusqu'à 5 mm de précipitations ainsi que des chutes de pression ont été observés et le taux d'humidité relative était élevé (globalement supérieur à 60%). L'ensoleillement n'a cependant pas été significativement inférieur au reste de la campagne, exceptés le 25 juin, le 1^{er}, le 21 et le 23 juillet où celui-ci a été en dessous de 600 W.m^{-2} . Pendant ces épisodes pluvieux, le vent a été plus intense avec deux pics à 8 m.s^{-1} le 19 juin et 20 juillet.

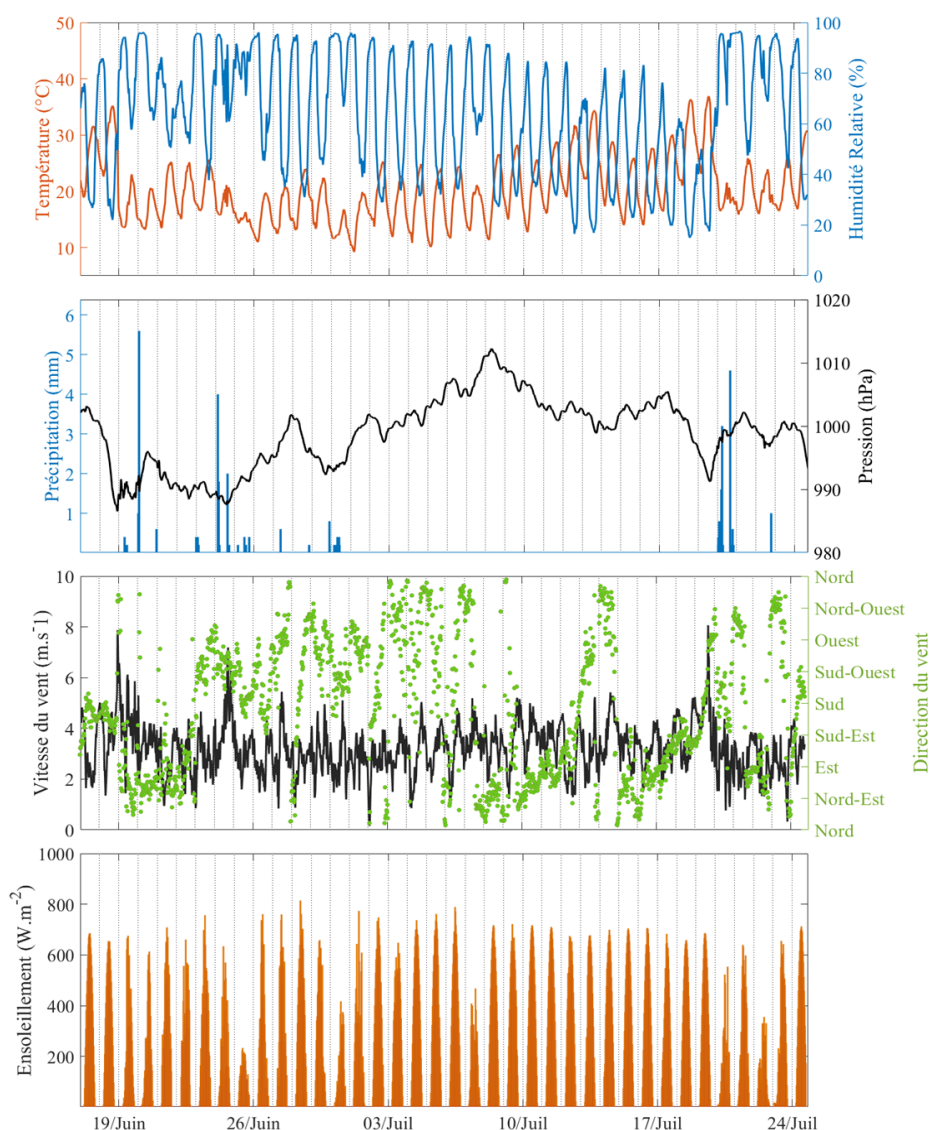


Figure IV-14 : Paramètres météorologiques mesurés pendant la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet. La température, la vitesse et la direction du vent sont mesurées à 41 m de hauteur, la pression et l'humidité relative à 5 m et les précipitations au sol.

Durant la campagne, le vent a changé plusieurs fois de direction, bien que provenant majoritairement de l'Ouest (Sud-Ouest, Plein Ouest, Nord-Ouest), notamment entre le 23 juin

et le 7 juillet. Cependant, trois épisodes avec des vents d'Est et de Nord-Est ont été observés du 19 au 23 juin, du 8 au 13 juillet, du 15 au 18 juillet et le 22 juillet. Ces trois périodes sont importantes car les vents provenant de l'Est et du Nord-Est devraient correspondre aux masses d'air anthropisées provenant de la région parisienne.

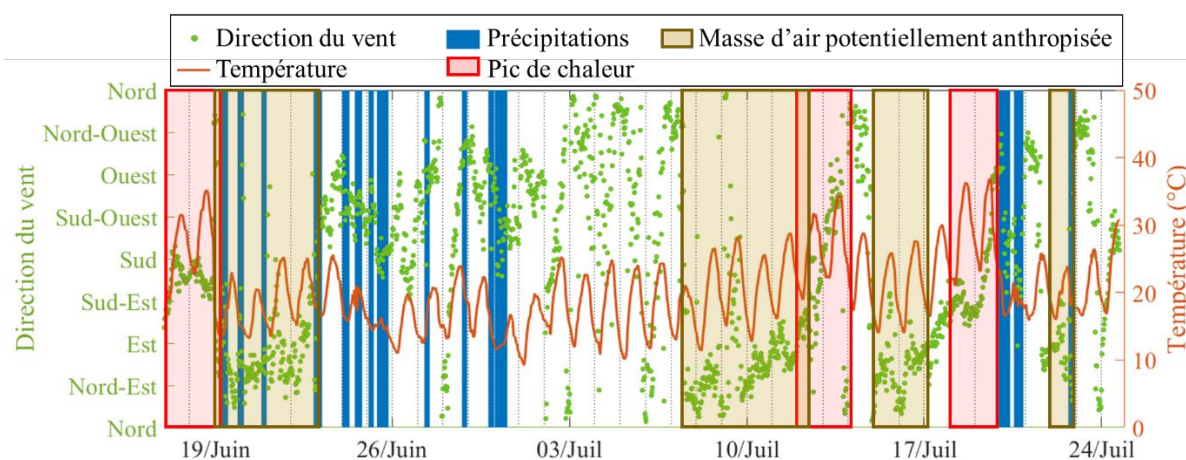


Figure IV-15 : Bilan des épisodes météorologiques sur le site de Rambouillet, avec les périodes de précipitation, de fortes chaleurs ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées

La Figure IV-15 montre une vue globale des différents épisodes météorologiques pouvant impacter la réactivité des émissions atmosphériques primaires et secondaires. Parmi ces épisodes se trouvent notamment les périodes de précipitation, les pics de chaleur ainsi que les masses d'air provenant de l'Est et du Nord-Est et étant par conséquent potentiellement anthropisées. Cette figure sera utilisée dans la suite de ce chapitre pour les comparaisons avec les concentrations en COV mesurées sur le site.

IV.4.2 Caractérisation de la phase gazeuse sur le site de Rambouillet

NOx et oxydants atmosphériques

La concentration en NOx a été mesurée par l'IMT au-dessus de la canopée [234]. Les oxydants atmosphériques ont également été mesurés au-dessus de la canopée par différentes équipes : l'analyse de l'ozone (O₃) a été réalisée par le LISA et la réactivité du radical OH a été mesurée par le PC2A [235]. Les données de concentrations en NO₃ n'étant pas disponibles au-dessus de la canopée, cet oxydant n'a pas été étudié dans ce manuscrit. Sa réactivité a cependant été évaluée par Dewald et al. [236]. Les résultats des variations des concentrations en oxydants O₃, la réactivité OH ainsi que des NOx pendant la campagne sont présentés dans la Figure IV-16. Les épisodes de fortes chaleurs et des masses d'air potentiellement anthropisées ont été ajoutés à la figure afin d'expliquer certaines variations.

En comparant avec les niveaux de concentrations observés en milieux urbains [237–239] (10 - 80 ppb), on constate en moyenne que les concentrations en NO₂ mesurées sur le site de Rambouillet correspondent à un environnement peu anthropisé (globalement < 5 ppb). Ceci semble être particulièrement le cas pendant la première moitié de la campagne entre le 24 juin et le 6 juillet. Lors de cette période, la mesure de la direction du vent (Figure IV-15) indique qu'il provient de l'ouest, c'est-à-dire depuis l'océan atlantique. En revanche, durant la seconde moitié de la campagne (à partir du 8 juillet) des pics avec des concentrations en NO₂ comprises entre 3 et 12 ppb ont été détectés. Cette augmentation des niveaux de NO₂, semble

corrélée avec les masses d'air potentiellement anthropisées provenant de la région parisienne et donc à un changement de direction du vent. La comparaison avec les profils de concentrations des hydrocarbures non méthaniques mesurés amènera un questionnement sur un lien potentiel entre les émissions de NO₂ et la pollution urbaine. La plus haute concentration de NO_x est apparue dans les derniers jours de campagne, le 22 juillet, avec un pic à 12,1 ppb, qui pourrait correspondre aux retours des véhicules sur le site.

Le NO a été détecté au-dessus de la canopée, le matin à des concentrations comprises entre 0,5 et 3 ppb. Sa concentration suit celle du NO₂ la journée, mais n'est pas décelée la nuit. En présence d'ozone, le NO est rapidement oxydé pour former du NO₂ ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$). Or pendant la campagne, la concentration en ozone au-dessus de la canopée n'a pas assez diminué la nuit pour permettre au NO de s'accumuler dans l'atmosphère. Cela laisse à penser que la principale source de NO au-dessus de la canopée provient de la photolyse du NO₂ [236,240].

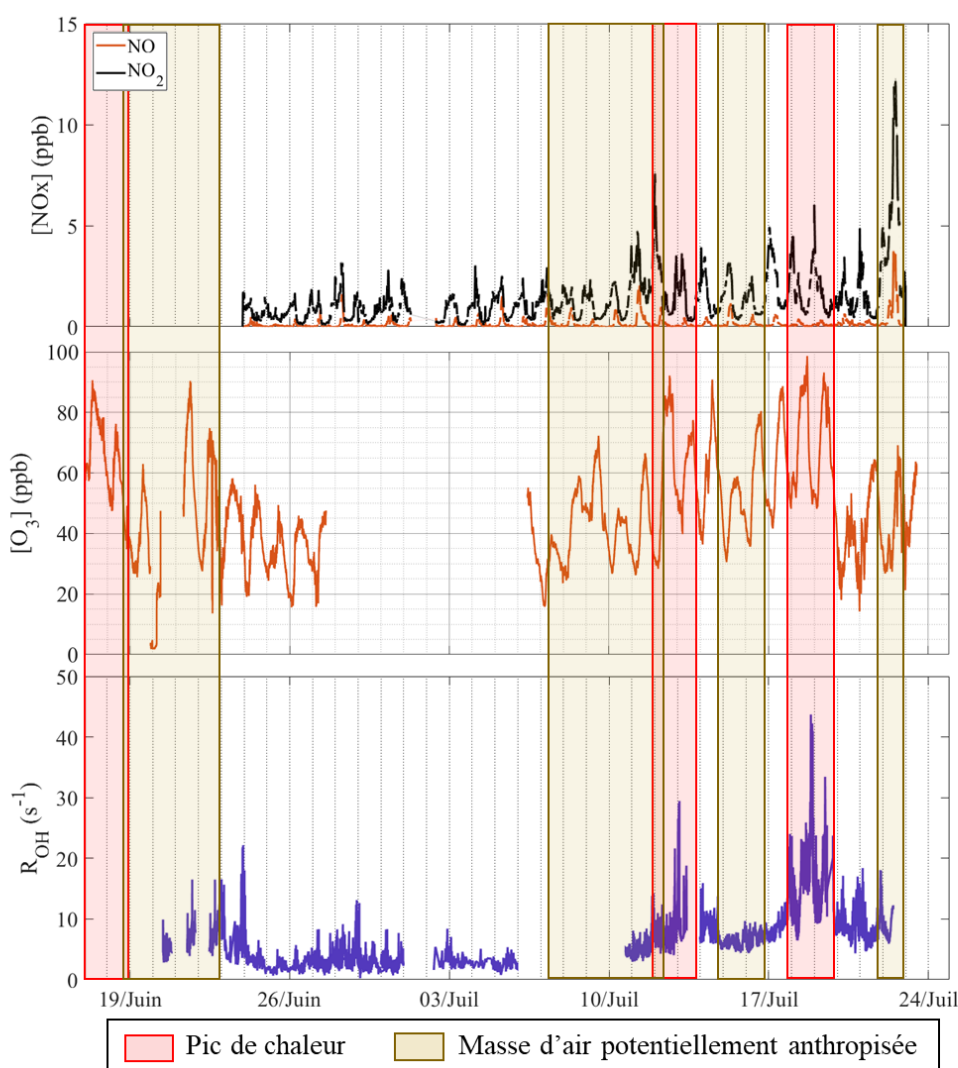


Figure IV-16 : Variations des NO_x et des oxydants atmosphériques (O₃ et OH) mesurés sur le site de Rambouillet au-dessus de la canopée. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune)

Comme indiqué précédemment, la concentration en ozone durant la campagne a été relativement élevée, notamment au-dessus de la canopée (concentration moyenne = 50 ppb). Les plus hautes concentrations en ozone ont été observées durant les pics de chaleur, et sont rarement descendues en-deçà de 20 ppb, même la nuit. Des données sont manquantes sur une partie de la campagne au-dessus de la canopée (du 27 juin au 6 juillet). Pour estimer de manière qualitative si un événement particulier de production d'ozone a eu lieu à cette période, les variations de concentrations à 5 m de hauteur ont également été tracées et sont présentées dans la Figure IV-17. On note tout d'abord des profils similaires entre les mesures à 5 m et 40 m de hauteur. Grâce à la bonne corrélation des résultats à ces deux hauteurs, nous pouvons estimer que les variations d'ozone sont semblables à la courbe bleue, mais légèrement supérieures.

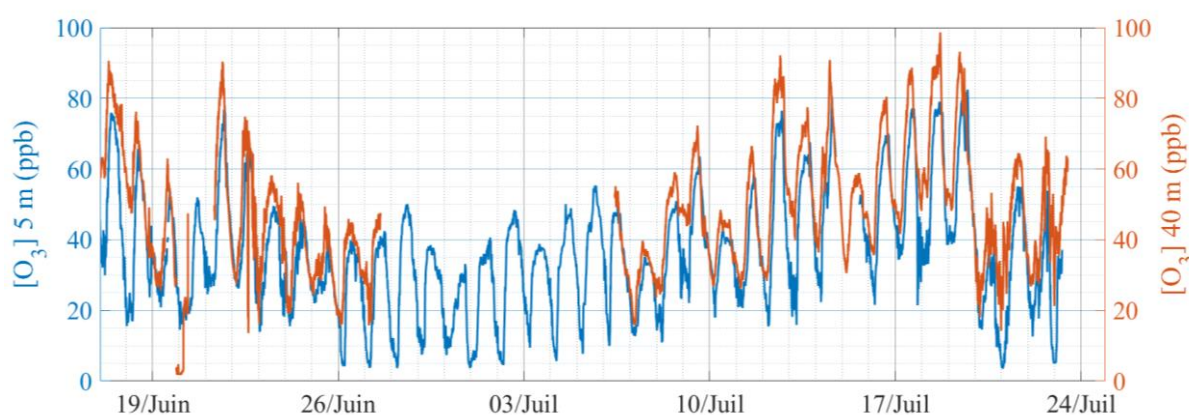


Figure IV-17 : Variations des concentrations en ozone à 5 m de hauteur (en bleu) et 40 m (en rouge)

Enfin, la réactivité OH a également été tracée (Figure IV-16). On peut observer qu'elle est bien corrélée aux épisodes de pics de chaleur (13 et 19 juillet) et de périodes ensoleillées.

Composés organiques volatils

Les composés organiques volatils ont été mesurés au-dessus de la canopée par notre équipe, via le manifold, avec le TD-GC-FID/MS. Les concentrations moyennes, minimums et maximums des COV détectés lors de la campagne sont présentées dans le Tableau IV-4.

En moyenne, de très faibles concentrations ont été mesurées, avec pour la majorité des composés des valeurs inférieures aux limites de détection. Ces composés ont en revanche été détectés à certaines périodes de la campagne à des concentrations comprises entre la centaine de ppt et quelques ppb. Les variations de leurs concentrations ont été étudiées par familles de composés dans les paragraphes suivants.

Il est à noter que la concentration moyenne en éthane est inférieure à celle en propane. Ceci peut être expliqué par le fait que l'éthane n'étant que très peu retenu par la colonne, celui-ci a parfois été mal intégré et donc sous-évalué.

Tableau IV-4 : Concentrations moyennes, minimums et maximums (en ppb) des COV détectés au-dessus de la canopée par le TD-GC-FID/MS

	Conc. moyenne	Ecart-type	Minimum	Maximum
Alcanes				
éthane	< MDL	0,10	< MDL	1,14
propane	0,23	0,98	< MDL	9,39
<i>i</i> -butane	< MDL	0,06	< MDL	0,59
<i>n</i> -butane	0,14	0,25	< MDL	2,09
<i>i</i> -pentane	< MDL	0,06	< MDL	0,40
<i>n</i> -pentane	< MDL	0,05	< MDL	0,77
Alcènes				
éthène	0,21	0,63	< MDL	4,26
propène	0,31	1,00	< MDL	8,66
1-butène	< MDL	0,02	< MDL	0,46
Alcyne				
acétylène	< MDL	0,02	< MDL	0,35
Composés aromatiques				
benzène	0,03	0,02	< MDL	0,28
toluène	0,07	0,07	< MDL	0,67
éthylbenzène	< MDL	0,02	< MDL	0,25
<i>m</i> & <i>p</i> -xylènes	0,02	0,04	< MDL	0,41
<i>o</i> -xylène	< MDL	0,02	< MDL	0,3
135-triméthylbenzène	< MDL	0,02	< MDL	0,41
124-triméthylbenzène	< MDL	0,03	< MDL	0,48
123-triméthylbenzène	< MDL	0,02	< MDL	0,28
Terpènes				
isoprène	0,36	0,46	< MDL	5,70
α -pinène	< MDL	0,08	< MDL	1,11
β -pinène	< MDL	0,01	< MDL	0,13
3-carène	< MDL	0,03	< MDL	0,34
limonène	< MDL	0,09	< MDL	1,45
camphène	< MDL	0,01	< MDL	0,28
COVO				
méthacroléine	< MDL	0,10	< MDL	0,74
méthylvinyl cétone	0,13	0,18	< MDL	1,31
acétone	0,33	0,23	< MDL	1,50

MDL : limite de détection (Annexe XII)

Il est complexe de comparer ces mesures avec des données de la littérature car de très faibles concentrations, notamment en monoterpènes, ont été mesurées. D'après le Tableau I-8, ce n'est généralement pas le cas pour les mesures en forêt où des concentrations moyennes d'une centaine de ppt à quelques ppb avaient été mesurées. C'est particulièrement le cas dans les forêts avec des espèces très émissives comme celle des Landes (campagne Landex) [147]. Si l'on compare néanmoins nos résultats avec ces campagnes, les concentrations moyennes en composés aromatiques sont au moins 10 fois inférieures à celles mesurées en environnement urbain. Nos résultats semblent cependant se rapprocher des résultats obtenus par Jordan et al. [241] dans la station de mesures de l'université de New Hampshire (USA) en zone rurale, influencée par différentes masses d'air (air continental pollué provenant du sud et de l'ouest, air continental propre depuis le nord, et air océanique de l'est).

Alcanes, alcènes, alcynes et composés aromatiques

Traceurs d'activité anthropique, les alcanes, alcènes, alcynes et aromatiques ont été détectés en faibles quantités durant la majorité de la campagne, avec des concentrations moyennes généralement inférieures aux limites de détection (cf Tableau IV-4). Quelques épisodes pendant lesquels on observe leurs émissions sont toutefois à noter.

D'une part, au début de la campagne (entre le 17 et le 24 juin), des teneurs en alcanes et alcènes de l'ordre du ppb ont été mesurées. Cela pourrait être dû à une pollution liée aux véhicules pour l'installation des appareils de mesures. On constate également que la concentration en composés aromatiques, notamment le toluène, est comprise entre 0,1 et 0,4 ppb à cette période, ce qui indique de l'activité anthropique. Enfin, un pic de propène, et de différents composés aromatiques est apparu dans la nuit du 20 juin. D'après le cahier de laboratoire notifiant tout événement particulier durant la campagne, une coupure de courant aurait eu lieu aux alentours de 1h30 du matin. Si la pompe du manifold a été coupée, il est probable que de l'air ambiant du sol ait été détecté, expliquant ce pic de plus hautes concentrations pour différents composés simultanément.

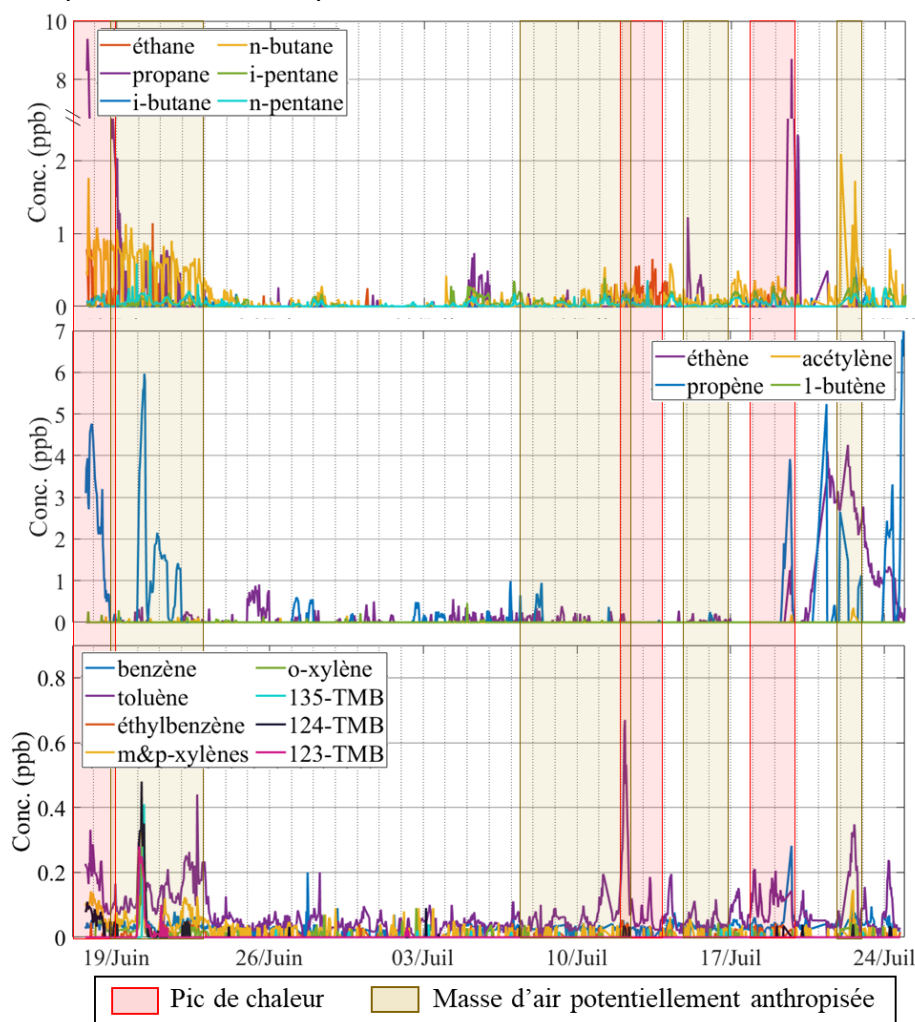


Figure IV-18 : Variations des alcanes, alcènes, alcynes et composés aromatiques mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).

D'autre part, dans la seconde moitié de la campagne (entre le 10 et le 24 juillet) ces traceurs sont de nouveau détectés. Leurs concentrations sont corrélées avec les pics de chaleurs ainsi qu'avec le sens du vent provenant de la région parisienne (masses d'air anthropisées). Enfin, les pics de toluène observés le 12 et le 22 juillet sont corrélés avec les pics de NOx à ces mêmes dates, confirmant l'hypothèse de NOx issus de la pollution humaine.

Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB)

Les COVB ont également été mesurés au-dessus de la canopée par le TD-GC-FID/MS de notre équipe. Les variations des concentrations respectives de l'isoprène et des monoterpènes sont présentées dans la Figure IV-19.

L'émission biogénique de l'isoprène est dépendante de la lumière et de la température de l'environnement [242–244]. Cela semble être majoritairement le cas ici, où des pics d'isoprène sont mesurés en journée. Parmi eux, deux pics d'environ 4 ppb détectés en journée ont été observés lors des épisodes de forte chaleur. Toutefois, un pic avec un maximum de 5,7 ppb, observé la nuit en début de campagne (17 juin) et corrélé avec les émissions de propane, de propène, et de toluène, semble indiquer une origine anthropique.

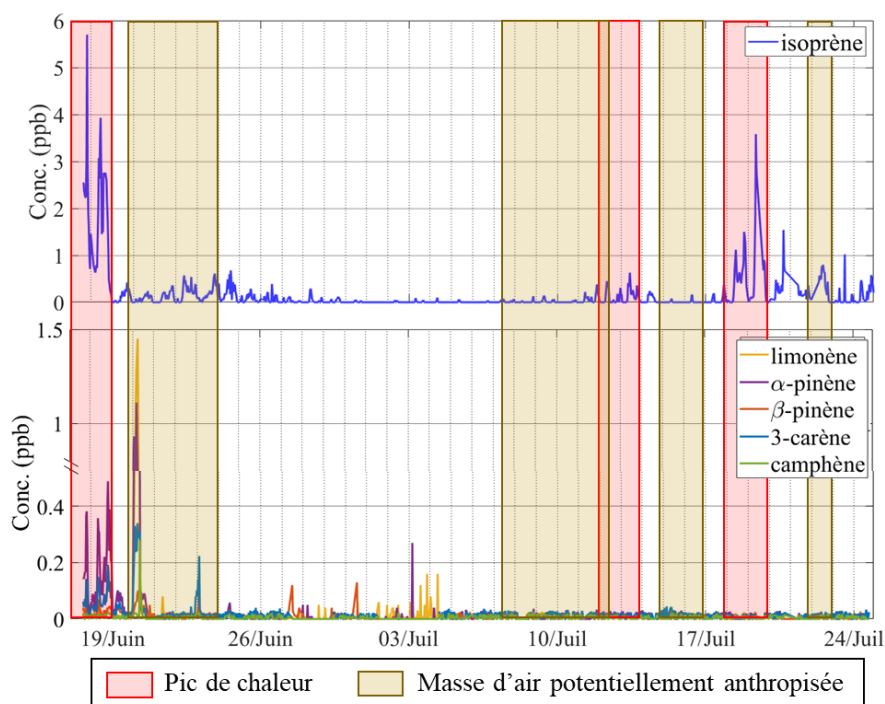


Figure IV-19 : Variations de l'isoprène et des monoterpènes mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet pendant la campagne. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).

Pour ce qui est des monoterpènes, cinq d'entre eux ont pu être identifiés à l'aide de leur temps de rétention théorique et de leur spectre de masse. Il s'agit de l'α-pinène, du camphène, du β-pinène, du 3-carène et du limonène. Entre le 17 et le 22 juin, des concentrations significatives de monoterpènes ont été détectées (comprises entre la MDL et 1,4 ppb). Cependant, il s'est avéré que de très faibles quantités de monoterpènes, souvent très proches des limites de détection de l'analyseur ont été présentes pendant la suite de la campagne. Cela semble étonnant sur un site de mesures forestier contenant une quantité non négligeable

d'espèces d'arbres émissives telles que les conifères. Il est donc possible qu'un problème lié à la méthode d'analyse soit survenu (échantillonnage, piégeage, perte des composés liée au débit...). Ces paramètres seront testés dans le Chapitre V de ce manuscrit.

COVO

Les variations de concentrations de la méthacroléine (MACR), de la méthylvinylcétone (MVK) et de l'acétone sont présentées dans la Figure IV-20.

L'acétone est le composé organique volatil oxygéné majoritairement analysé avec le TD-GC-FID/MS (0,34 ppb en moyenne). Il peut provenir d'émissions primaires ou secondaires. Induit par l'émission de solvants industriels ou ménagers, il peut être directement émis dans l'air (primaire), ou alors être le produit de nombreuses réactions d'oxydation de COV anthropiques ou biogéniques dans l'atmosphère (secondaire) [245]. Dans le cas de la campagne, l'acétone semble être majoritairement d'origine secondaire, car ses concentrations sont corrélées aux périodes de fortes chaleurs et où l'oxydation était plus importante (voir les mesures de la réactivité de OH, Figure IV-16). Celle-ci peut également être émise par la végétation.

La MACR et la MVK, sont principalement des produits d'oxydation de l'isoprène. Leurs concentrations sont donc plus importantes aux périodes où l'isoprène est détecté. En revanche, entre le 30 juin et le 7 juillet, bien que les concentrations en isoprène étaient en-dessous des limites de détection, des teneurs, de l'ordre d'une centaine de ppt en MVK, et légèrement supérieures aux limites de détections pour la MACR sont observées. Il pourrait s'agir dans ce cas d'autres sources, telles que des émissions anthropiques ou d'autres types de formations secondaires [246]. Durant cette période, les masses d'air étaient principalement d'origine océanique. La source d'origine anthropique n'est donc, de fait, pas privilégiée.

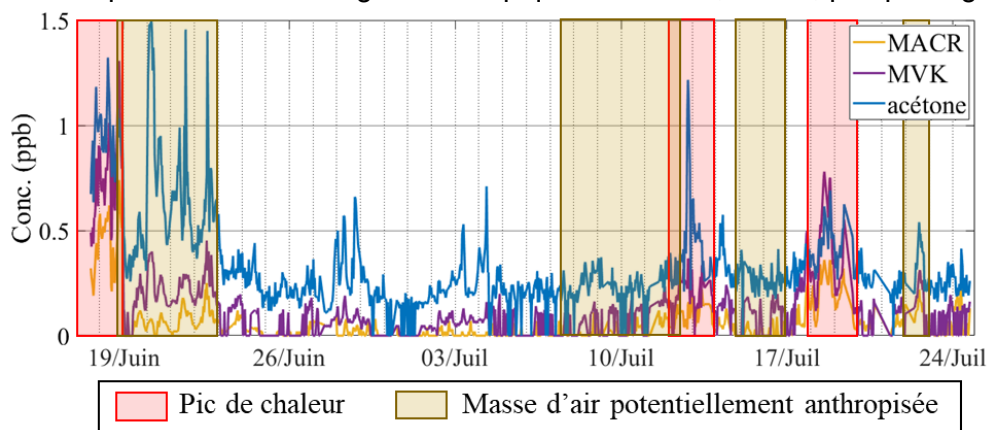


Figure IV-20 : Variations des COVO mesurés par le TD-GC-FID/MS sur le site de Rambouillet pendant la campagne. Sont également affichés les épisodes de pic de chaleur (encadré rouge) ainsi que les masses d'air potentiellement anthropisées (encadré jaune).

IV.4.3 COV mesurés pendant la campagne ACROSS sur le site du SIRT A en région Parisienne

Comme présenté dans la section IV.1.1 de ce chapitre, le projet ACROSS impliquait différents sites de mesures en région parisienne et périurbaine. Pour comparer les concentrations de COV mesurées au sommet de la tour du site de Rambouillet, les données provenant du Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique (SIRT A) ont été utilisées. Ce site est situé à environ 20 km au sud-ouest de Paris, en zone urbaine.

Les COV mesurés sont tracés à la même période que durant la campagne sur le site de Rambouillet (17 juin au 24 juillet), et sont présentés en Figure IV-21. Le LSCE était chargé de ces mesures et a utilisé un TD-GC(C2C6)-FID, pour les mesures des alcanes et des alcènes, ainsi qu'un PTR-ToF-MS pour les mesures des composés aromatiques, de l'isoprène, des monoterpènes et de certains COVO [247,248]. Le fonctionnement de cette deuxième technologie est décrit dans Annexe I. Le résultat de ces mesures est présenté dans la Figure IV-21.

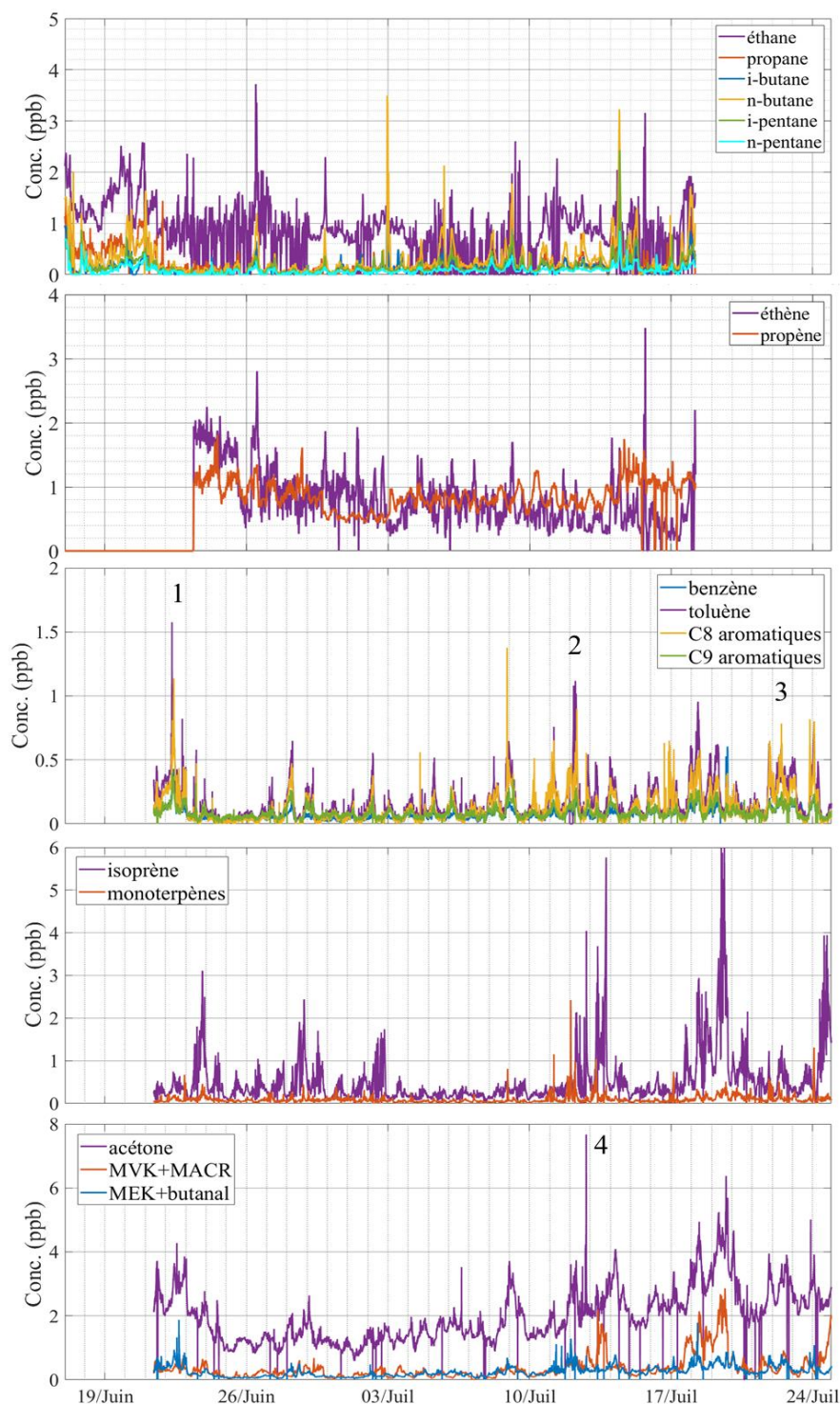


Figure IV-21 : Variations des COV mesurés par le LSCE sur le site du SIRT pendant la campagne ACROSS.

En zone urbaine, les concentrations en alcanes et alcènes mesurées étaient comprises en moyenne entre 0,1 et 0,8 ppb, ce qui est nettement supérieur aux valeurs moyennes mesurées dans la forêt de Rambouillet. Les niveaux de concentrations en composés aromatiques sont également plus hauts que ceux mesurés sur le site de Rambouillet (0,1 ppb en moyenne). Il est néanmoins à noter que les pics numérotés 1,2 et 3 sur la Figure IV-21 semblent avoir été observés sur le site de Rambouillet lorsque le vent provenait de l'est en direction de la forêt, ce qui confirmerait que les masses d'air de la région parisienne ont bien été en interaction avec les émissions biogéniques de la forêt.

Pour les COVB, les niveaux de concentration sont, une fois encore, plus élevés sur le site du SIRTa. Pour l'isoprène ceci peut s'expliquer de différentes façons : par l'étalonnage de l'instrument utilisé, par la hauteur de la mesure (plus proche du sol) ou alors par le type de végétation aux alentours. En effet, Guo et al [249], ont comparé les émissions d'isoprène en milieu urbain et rural en Chine et ont également observé des niveaux de concentrations supérieurs en milieu urbain dus aux différences de végétations des sites de mesures. Pour l'isoprène, bien que supérieures, les concentrations mesurées restent du même ordre de grandeur. Pour les monoterpènes en revanche, les concentrations sont largement supérieures sur le site du SIRTa, ce qui est difficile à expliquer. Une fois encore, cela pourrait être relié à la hauteur de la mesure ou au type d'instrument.

Pour les concentrations en COVO, les concentrations mesurées sont de quelques ppb. L'acétone est le composé majoritairement observé sur ce site. Il peut provenir de différentes sources, primaires ou secondaires. Ici, il semblerait que les émissions sont à la fois primaires, car au moins 1 ppb est détecté tout au long de la campagne, mais également secondaires, car lors des mesures en périodes de forte oxydation (à partir du 10 juillet), les niveaux de concentrations en acétone ont augmenté. C'est aussi un composé retrouvé en fin de chaîne d'oxydation et qui peut donc s'accumuler dans l'atmosphère. Finalement, le pic d'acétone n°4 de la Figure IV-21 mesuré le 12 juillet, a également été observé sur le site de Rambouillet. Ce pic, apparu la nuit, semble être d'origine anthropique.

Ces mesures montrent que des masses d'air d'origine anthropique provenant de la région parisienne ont en effet pu être transportées sur le site de Rambouillet à certaines périodes de la campagne ACROSS.

IV.5 Comparaison des mesures de COV avec les autres équipes participantes

Parmi les équipes présentes sur le site de Rambouillet, cinq étaient chargées de la mesure des COV ; EPOC [250], ICARE [251], IMT [252,253], LISA [254] et INRAE. Les données de cette dernière n'ont pas encore été validées et n'apparaissent donc pas dans ce manuscrit.

Deux types d'appareils ont été utilisés pour ces mesures ; les TD-GCs en ligne, dont le fonctionnement est décrit dans le Chapitre II, et les PTR-ToF-MS présentés en Annexe I.

Les mesures de ces systèmes ont été comparées dans le but de s'assurer de la fiabilité des instruments et de comparer les résultats au sol et en haut de la tour.

IV.5.1 Caractéristiques des appareils par équipe

EPOC

L'équipe d'EPOC a réalisé ses mesures au sol avec un PTR-ToF-MS v2.0 (Kore Technology®, Royaume-Uni). Le mode d'ionisation était H_3O^+ , la pression du réacteur d'échantillonnage était de 0,950 Torr, et le rapport E/N de 130 Td. La température de l'entrée et du réacteur étaient de 30 °C et le débit fixé à 200 mL.min⁻¹. La ligne d'échantillonnage principale en Téflon mesurait 3 m de long et avait un diamètre interne de 4 mm. Une pompe principale aspirait un débit de 3 L.min⁻¹.

ICARE

L'équipe ICARE a effectué ses mesures avec le TD-GC-FID/MS au-dessus de la canopée via le manifold. La ligne d'échantillonnage était chauffée à 130 °C et reliée au manifold avec un tube en teflon ¼" de 10 cm.

IMT

L'IMT a déployé les deux types d'analyseurs qui étaient tous deux reliés au sommet de la tour par le manifold :

- Un TD-GC(C6C16)-FID (Chromatotec®, France) connecté au manifold avec une ligne d'échantillonnage chauffée en Silcosteel®. La résolution temporelle était d'une heure et le temps d'échantillonnage de 30 min. L'étalonnage de cet instrument a été réalisé au début ainsi qu'à la fin de la campagne. De plus, une bouteille de gaz qualitative a été utilisée toutes les deux semaines pour assurer le contrôle des temps de rétention.
- Un PTR-QiToF-MS (Ionicon Analytik®, Autriche) avec un mode d'ionisation H_3O^+ . La pression et la température du réacteur d'échantillonnage étaient de 2,6 mbar et de 80 °C, et le rapport E/N était de 100 Td. Le débit d'échantillonnage du PTR-ToF-MS était de 200 mL.min⁻¹ avec un tube en PEEK 1/16" de 1,5 m de longueur chauffé à 60 °C. L'étalonnage de la transmission des ions a été réalisé tous les 15 jours pour les masses comprises entre 21 et 371 Da avec un GCU (Ionicon Analytik®, Autriche) et une bouteille de gaz certifiée fournie par NPL. Enfin, un facteur de correction de l'eau et de la fragmentation a été apporté.

LISA

Le LISA a quant à lui utilisé un PTR-ToF-MS (Kore Technology®, Royaume-Uni) afin de mesurer les COV au sol. L'instrument était en mode H_3O^+ , avec une pression et une tension dans le réacteur de 1,30 mbar et 397 V, et une température de 40 °C. La valeur de E/N était de 134,2 Td. L'air a été échantillonné à travers un tube silcosteel® de 3 m avec un débit de 300 mL.min⁻¹. Un étalonnage a été réalisé tous les trois jours, avec une injection d'une bouteille de standard gazeux NPL à travers un système de dilution gazeux (GCU) (Ionicon Analytik®, Autriche).

Tous les instruments ont été étalonnés et semblent avoir été fonctionnels durant la majorité de la campagne. Les conditions d'étalonnages sont présentées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Conditions d'étalonnages des appareils de mesures de COV du site de Rambouillet

	Etalonnage	Incertitudes (%)	Mesures de blancs	Limites de détection (ppt)
PTR-ToF-MS EPOC	Cylindre NPL + LCU (Ionicon Analytik®) (5 – 10 ppb)	5 à 10 %	Lorsque nécessaire (N ₂)	-
TD-GC-FID/MS ICARE	Cylindres 100 ppb PAMS et TO15 (Takachiho®) (0,5 - 10 ppb)	$I_{\text{benzène}} = 1,9 \%$ $I_{\text{toluène}} = 1,6 \%$ $I_{\text{acétone}} = 6 \%$ $I_{\text{MVK}} + \text{MACR} = 10 \%$ $I_{\text{isoprène}} = 4 \%$ $I_{\text{somme MT}} = 8 \%$	Début et fin de campagne (air zéro)	$LD_{\text{benzène}} = 19 \text{ ppt}$ $LD_{\text{toluène}} = 18 \text{ ppt}$ $LD_{\text{acétone}} = 65 \text{ ppt}$ $LD_{\text{MVK MACR}} = 100 \text{ ppt}$ $LD_{\text{isoprène}} = 53 \text{ ppt}$ $LD_{\alpha\text{-pinène}} = 23 \text{ ppt}$
TD-GC-FID IMT	GCU (Ionicon Analytik®) + cylindre NPL 1 ppm $\pm$ 5 % (1 - 100 ppb)	$I_{\text{benzène}} = 2,2 \%$ $I_{\text{toluène}} = 2,7 \%$ $I_{\text{acétone}} = 3 - 6 \%$ $I_{\text{isoprène}} = 2,1 \%$ $I_{\text{somme MT}} = 5 \%$	Toutes les 4h (air zéro)	$LD_{\text{benzène}} = 12 \text{ ppt}$ $LD_{\text{toluène}} = 10 \text{ ppt}$
PTR-ToF-MS IMT	GCU (Ionicon Analytik®) + cylindre NPL 1 ppm $\pm$ 5 % (5 - 10 ppb)	$I_{\text{benzène}} = 3 - 6 \%$ $I_{\text{toluène}} = 3 - 6 \%$ $I_{\text{acétone}} = 3 - 6 \%$ $I_{\text{MVK}} + \text{MACR} = 15 \%$ $I_{\text{isoprène}} = 15 \%$ $I_{\text{somme MT}} = 15 \%$	Toutes les 4h (air zéro)	-
PTR-ToF-MS LISA	GCU (Ionicon Analytik®) + cylindre NPL 1 ppm $\pm$ 5 % (5 - 20 ppb)	$I_{\text{benzène}} = 5 \%$ $I_{\text{toluène}} = 5 \%$ $I_{\text{acétone}} = 5 \%$ $I_{\text{isoprène}} = 5 \%$ $I_{3\text{-carène}} = 5 \%$	Toutes les 1h (air zéro)	$LD_{m/z \ 79} = 3,1 \text{ ppt}$ $LD_{m/z \ 93} = 3,4 \text{ ppt}$ $LD_{m/z \ 59} = 20 \text{ ppt}$ $LD_{m/z \ 71} = 3,1 \text{ ppt}$ $LD_{m/z \ 69} = 2,8 \text{ ppt}$ $LD_{m/z \ 137} = 3,4 \text{ ppt}$
TD-GC(C2C6)-FID LISA	Cylindre NPL 4,5 ppb	-	-	-

IV.5.2 Comparaison des mesures de COV au sol et au sommet de la tour

Composés aromatiques

Les variations de concentrations en benzène et en toluène mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes sont présentées dans la Figure IV-22. Pour ces deux composés, les niveaux de concentrations mesurés au sol et en haut de la tour sont globalement du même ordre de grandeur. On observe cependant une plus grande variabilité pour le benzène mesuré au sol (a). Ceci peut être dû à un problème de détection de l'instrument utilisé (PTR-ToF-MS) et au fait que les concentrations mesurées sont globalement assez faibles.

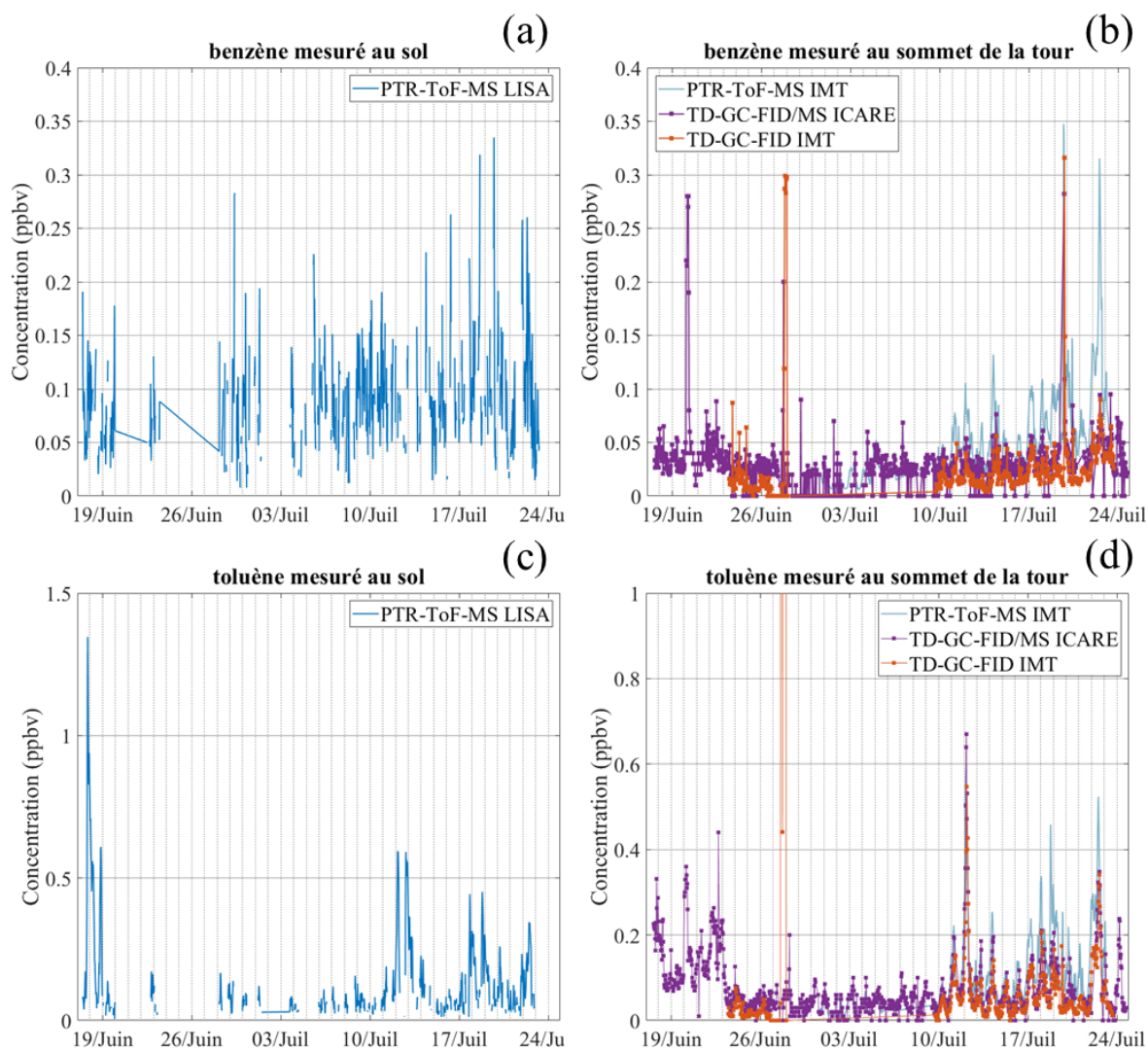


Figure IV-22 : Variations de concentrations du benzène (a et b) et du toluène (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant la campagne ACROSS (site de Rambouillet)

Les corrélations entre les instruments ont été évaluées en comparant les uns avec les autres. Pour cela, les coefficients de corrélation R ont été calculés avec les valeurs comprises entre le 10 et le 23 juillet (période où tous les instruments ont fonctionné en majorité). Les nuages de points ainsi que les droites qui en résultent sont présentées en Annexe XIII pour tous les composés comparés. Les matrices de corrélation du benzène et du toluène sont présentées dans la Figure IV-23.

benzène				
	ICARE GC 40 m	IMT GC 40 m	IMT PTR 40 m	LISA PTR Sol
ICARE GC 40 m	1	0,8123	0,6191	0,3902
	IMT GC 40 m	1	0,6183	0,4591
		IMT PTR 40 m	1	0,3341
			LISA PTR Sol	1

toluène				
	ICARE GC 40 m	IMT GC 40 m	IMT PTR 40 m	LISA PTR Sol
ICARE GC 40 m	1	0,8492	0,7972	0,5786
	IMT GC 40 m	1	0,6485	0,4819
		IMT PTR 40 m	1	0,5980
			LISA PTR Sol	1

Figure IV-23 : Matrices de corrélation du benzène et du toluène calculées pour tous les instruments

On observe en effet que les résultats du PTR-ToF-MS du LISA sont assez peu corrélés avec ceux des instruments mesurant au sommet de la tour, avec des coefficients compris entre 0,3341 et 0,4591.

En comparant les résultats pour le toluène sur la Figure IV-22, les profils de concentrations semblent concorder entre les mesures au sol (c) et à 40 m (d), excepté pour le pic intense mesuré le 28 juin par le TD-GC-FID de l'IMT. Ce pic semble être dû à un problème d'appareillage, car il précède une longue période sans données, et est présent sur chaque composé détecté.

Les concentrations mesurées au sommet de la tour, par les trois différents instruments, semblent en accord raisonnable pour les composés aromatiques, avec des coefficients de corrélation compris entre 0,6183 et 0,8492.

COVO

Les variations de concentrations de l'acétone et de la MVK+MACR mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes sont présentées dans la Figure IV-24. Leurs matrices de corrélation sont présentées dans la Figure IV-25.

Pour l'acétone, de nettes différences de concentrations sont observées entre le TD-GC-FID/MS d'ICARE et le PTR-ToF-MS de l'IMT (Figure IV-24b). Malgré le fait que ce composé ait été étalonné, il est possible que le TD-GC ne soit pas optimisé pour la mesure des COVO et puisse donc, de fait, présenter des problèmes lors des mesures d'air ambiant. Des tests sur le terrain plus poussés sur ces types de composés pourraient être réalisés dans le futur pour apporter des éléments de réponse aux problèmes rencontrés ici. En revanche, les PTR-ToF-MS du LISA et de l'IMT ont mesurés des niveaux de concentrations en acétone du même ordre de grandeur entre les mesures au sol (Figure IV-24a) et au sommet de la tour (Figure IV-24b). Les matrices de corrélations montrent néanmoins que les profils de concentrations semblent suivre des profils relativement proches ($0,5867 \leq R \leq 0,6783$).

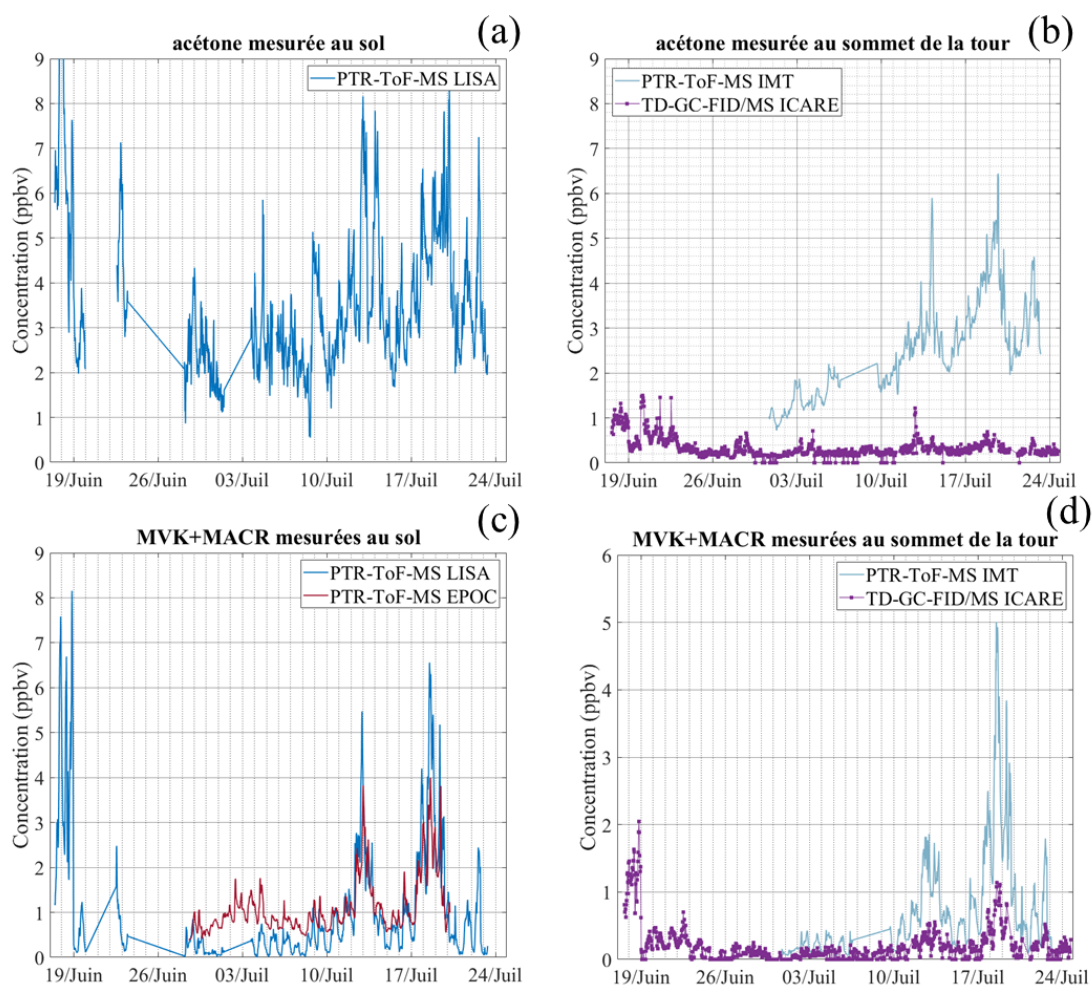


Figure IV-24 : Variations de concentrations de l'acétone (a et b) et de la MVK+MACR (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant la campagne ACROSS (site de Rambouillet)

acétone				
	ICARE GC 40 m	IMT PTR 40 m	LISA PTR Sol	
ICARE GC 40 m	1	0.6090	0.5867	
	IMT PTR 40 m	1	0.6783	
		LISA PTR Sol	1	
MVK + MACR				
	ICARE GC 40 m	IMT PTR 40 m	EPOC PTR Sol	LISA PTR Sol
ICARE GC 40 m	1	0.9236	0.7222	0.8946
	IMT PTR 40 m	1	0.7473	0.9264
		EPOC PTR Sol	1	0.8406
		LISA PTR Sol	1	

Figure IV-25 : Matrices de corrélation de l'acétone et de MVK + MACR calculées pour tous les instruments

Le TD-GC-FID/MS d'ICARE suit les profils de concentrations de la MVK et MACR mesurés par les PTR-ToF-MS de l'IMT, du LISA et d'EPOC (coefficients de corrélation $\geq 0,7222$). Cependant les concentrations obtenues sont largement inférieures avec le TD-GC, ce qui laisse penser à un problème de perçage du piège avec ces composés. Les trois PTR-ToF-MS ont quant à eux mesurés des niveaux de concentrations en MVK et MACR en bons accords au sol (Figure IV-24c) ainsi qu'au sommet de la tour (Figure IV-24d) qui indiquerait un faible gradient de concentration entre ces deux hauteurs.

Une inter-comparaison avec la méthode de mesure des composés carbonylés dans l'air ambiant par cartouches DNPH [255] pourrait être faite pour vérifier si la baie TD-GC-FID/MS est adaptée pour ce type de mesures.

COVB

Enfin, Les variations de concentrations de l'isoprène et des monoterpènes mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes sont présentées dans la Figure IV-26. Les matrices de corrélation correspondantes sont présentées dans la Figure IV-27.

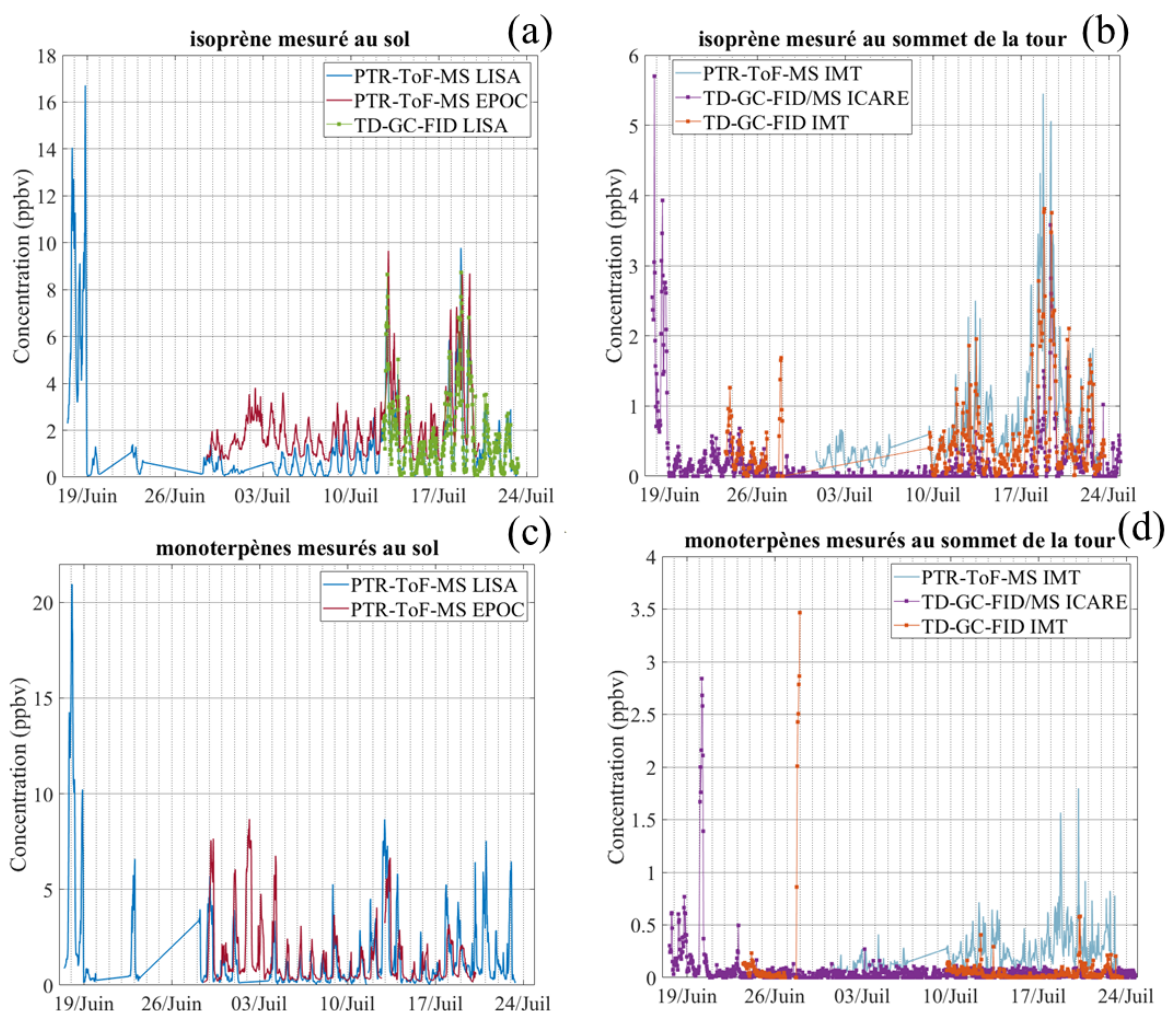


Figure IV-26 : Variations de concentrations de l'isoprène (a et b) et des monoterpènes (c et d) mesurées au sol et au sommet de la tour par différentes équipes pendant la campagne ACROSS (site de Rambouillet)

isoprène						
	ICARE GC 40 m	IMT GC 40 m	IMT PTR 40 m	LISA GC Sol	LISA PTR Sol	EPOC PTR Sol
ICARE GC 40 m	1	0,7544	0,7091	0,5161	0,6046	0,5156
	IMT GC 40 m	1	0,6934	0,6499	0,7279	0,7558
		IMT PTR 40 m	1	0,7636	0,8377	0,4717
		LISA GC Sol	1	0,9614	0,6795	
		LISA PTR Sol	1	0,7160		
		EPOC PTR Sol	1			

monoterpène					
	ICARE GC 40 m	IMT GC 40 m	IMT PTR 40 m	LISA PTR Sol	EPOC PTR Sol
ICARE GC 40 m	1	0,0737	-0,0081	0,0302	-0,0173
	IMT GC 40 m	1	0,1285	-0,0151	0,0898
		IMT PTR 40 m	1	0,0024	0,0404
		LISA PTR Sol	1	0,7824	
		EPOC PTR Sol	1		

Figure IV-27 : Matrices de corrélation de l'isoprène et des monoterpènes calculées pour tous les instruments

L'isoprène mesuré au sol par les PTR-ToF-MS du LISA et d'EPOC et par le TD-GC-FID du LISA est en moyenne de $1,70 \pm 0,32$ ppb avec un accord entre les mesures compris entre 0,6795 et 0,9614. Pour l'isoprène mesuré au sommet de la tour, le PTR-ToF-MS de l'IMT et les TD-GC-FID(/MS) de l'IMT et d'ICARE ont obtenu en moyenne $0,52 \pm 0,22$ ppb et des coefficients de corrélations compris entre 0,6934 et 0,7544.

En comparant les systèmes au sol (a) ou au sommet de la tour (b), on observe que, bien que les profils présentent une certaine corrélation ($0,4717 \leq R \leq 0,8377$), des teneurs plus importantes en isoprène ont tout de même été mesurées au sol. Cela peut être dû au fait qu'une partie de l'isoprène émis par la végétation est consommé par les différents oxydants atmosphériques avant d'être transporté à 40 m de hauteur.

En mesurant les monoterpènes au sommet de la tour avec la technique TD-GC-FID/MS d'ICARE, de très faibles concentrations (concentration moyenne = $0,07 \pm 0,21$ ppb) avaient été détectées pendant la campagne. On constate, que c'est aussi le cas pour le TD-GC-FID de l'IMT ($0,08 \pm 0,32$ ppb). Le PTR-ToF-MS de l'IMT en revanche, a mesuré en moyenne $0,24 \pm 0,19$ ppb. Ce très fort désaccord pose la question de phénomènes responsables d'une potentielle sous-estimation de la teneur en monoterpènes par la technique TD-GC et/ou d'une surestimation de la techniques PTR-ToF-MS. La recherche de ces phénomènes seront effectuées plus tard dans ce manuscrit.

En comparant les résultats des PTR-ToF-MS au sol (c) et au-dessus de la canopée (d), d'importantes différences de concentrations sont observées. En effet, La concentration moyenne obtenue par les systèmes du LISA et d'EPOC (sol) est de $1,44 \pm 0,15$ ppb, une valeur six fois plus importante que les mesures de l'IMT (au-dessus de la canopée). La concentration en ozone au sommet de la tour a été particulièrement élevée tout au long de la campagne

(conc. moy. = 50 ppb, Figure IV-16), ce qui peut expliquer ce gradient de concentration entre le sol et le sommet de la tour. En revanche, les corrélations entre les instruments du sol et à 40 m de hauteurs sont particulièrement faibles ($-0,0173 \leq R \leq 0,1285$). On constate en effet dans la Figure IV-26 que leurs profils de concentrations, entre le 10 et le 23 juillet, diffèrent entre les mesures au sol et à 40 m de hauteur. Ce désaccord pourrait provenir d'un phénomène de stratification des masses d'air dans la forêt.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre, relatif aux mesures et résultats des COV lors de la campagne ACROSS, s'est partagé en plusieurs parties.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les analyses du TD-GC-FID/MS étaient fiables tout au long de la campagne. Avec un taux de fonctionnement de plus de 80 %, le système a été fonctionnel et en capacité de redémarrer, et ce, malgré les microcoupures de courant. La stabilité des mesures a été étudiée à l'aide de l'étalonnage interne et était comprise entre 2,35 % et 15,97 % selon le composé et le détecteur utilisé. Une injection de BTEX à l'entrée du manifold (en haut de la tour) a également permis de vérifier que les composés sont transportés jusqu'aux analyseurs avec un écart de 20 % maximum entre la concentration calculée attendue et celle mesurée.

Dans un deuxième temps, les algorithmes développés et présentés dans la section III.3, ont été testés dans les conditions de la campagne de Rambouillet. L'objectif était d'évaluer l'efficacité de ces programmes avec des concentrations d'une centaine de ppt. D'après les résultats, il semble que V2 soit plus adapté pour l'analyse de faibles concentrations, comme c'était le cas à Rambouillet. C'est donc ce programme qui a été utilisé pour le retraitement.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la composition de l'atmosphère gazeux au-dessus de la canopée du site de Rambouillet. Pour cela, les paramètres physico-chimiques tels que les données météorologiques, les concentrations en NO_x et en ozone et la réactivité OH ont été comparées aux mesures COV du TD-GC-FID/MS. Ces mesures ont permis d'identifier les masses d'air anthropisées, les journées où l'oxydation était plus importante et d'identifier quelques sources potentielles de COVO.

Enfin, une étude comparative des appareils de mesures de COV appartenant à différentes équipes a été faite. Celle-ci a permis de montrer que pour certaines substances, les instruments étaient en accord. C'est le cas par exemple des composés aromatiques et de l'isoprène. En revanche, malgré des profils similaires, des différences significatives ont été observées pour la mesure des COVO entre les PTR-ToF-MS et le TD-GC-FID/MS. Il est possible que ce dernier ne soit pas adapté pour la mesure de ce type de composés. Ces comparaisons ont également permis d'identifier des différences de gradients lors de la mesure de l'isoprène et des monoterpènes qui pourraient être dues aux réactions avec les oxydants de l'atmosphère entre leur source d'émission (sous la canopée) et à 40 m de hauteur (au-dessus de la canopée).

Pour finir, une famille de composés a particulièrement causé un désaccord entre les deux types d'instruments. Il s'agit des monoterpènes. Analysés à des concentrations de l'ordre du ppb par les PTR-ToF-MS, de très faibles teneurs (proches voir inférieures aux limites de détection) ont été détectées par les TD-GCs. Cette différence majeure pourrait être causée par différents paramètres ambiants qui entraîneraient une sous-estimation des concentrations

par les GCs et/ou une surestimation par les PTR-ToF-MS. Afin d'investiguer certains de ces paramètres pouvant affecter les mesures, une campagne d'inter-comparaison a été organisée dans la chambre HELIOS du laboratoire ICARE et sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre V

Ce chapitre traite de la préparation et du déroulement de l'inter-comparaison HECTIC (*HElios Chamber Terpenes Instrumental Comparison*). Dans un premier temps, la mise en place et la caractérisation du dispositif expérimental ont permis de vérifier que le montage était adapté pour les différentes expériences prévues lors de cette campagne (étalonnages, influence de l'humidité, de l'ozone, de composés interférents,...). Dans un second temps, les résultats ont permis d'identifier quelques pistes pour améliorer les bonnes pratiques de mesures des terpènes dans l'air ambiant avec les deux types d'instruments étudiés (PTR-ToF-MS et TD-GC).

Table des matières

V.1 Objectif et description de la campagne	142
V.2 Chambre de simulation atmosphérique HELIOS et dispositif expérimental de la campagne.....	143
V.2.1 Chambre de simulation atmosphérique HELIOS	143
V.2.2 Mise en œuvre du dispositif expérimental	146
V.3 Organisation et déroulement de la campagne	155
V.3.1 Laboratoires participants et instruments déployés.....	155
V.3.2 Expériences réalisées	157
V.4 Résultats.....	158
V.4.1 Mesures des terpènes et étalonnages.....	158
V.4.2 Impact de l'humidité sur les mesures	169
V.4.3 Impact de l'ozone sur les mesures	172
V.4.4 Effet des interférents.....	176
V.4.5 Autres terpènes	178
V.4.6 Bilan des résultats des deux techniques.....	182
V.5 Conclusion.....	184

Chapitre V. Campagne d'inter-comparaison de la mesure des terpènes en chambre de simulation atmosphérique : HECTIC

V.1 Objectif et description de la campagne

Lors de la campagne de mesures sur le site de Rambouillet, deux types d'instruments avaient été déployés pour l'analyse des composés organiques volatils (COV) ; les TD-GCs (dits GCs par la suite) et les PTR-ToF-MS (dits PTRs). Ainsi, les résultats de ces deux technologies ont pu être comparés, et ont montré que si les concentrations mesurées en composés aromatiques ou en isoprène étaient en accord, des disparités importantes ont été identifiées pour la mesure des monoterpènes (MTs). L'hypothèse d'un problème d'étalonnage ou intrinsèque à un appareil est toutefois à écarter car les différences de résultats semblent systémiques, c'est-à-dire ici, reliées à la technologie utilisée. Les GCs ont, en effet, mesuré de très faibles quantités de MTs (très proches des limites de détection) pendant la majorité de la campagne de mesures. Les PTRs ont quant à eux mesuré, à une même hauteur d'échantillonnage, des concentrations près de 10 fois plus importantes (Figure IV-26).

Il a été montré dans la littérature que les PTRs ont tendance à obtenir des teneurs en monoterpènes 30 à 40 % supérieures à celles déterminées par les GCs [188,256,257]. Les PTRs mesurent un rapport de masse sur charge (m/z) de 137 correspondant à la masse moléculaire protonée de tous les MTs. Ils quantifient donc la somme des MTs qu'ils sont capables de détecter à cette masse. Ils peuvent également mesurer le m/z 81 ou la somme m/z 81 + 137. Les GCs quant à eux, séparent et identifient chaque monoterpène. Ainsi, cet écart est généralement attribué au fait que certains MTs ou autres composés ne sont pas détectés en GC, mais contribuent à la mesure du m/z 137 par le PTR [256]. Cependant, ceci n'explique pas un tel écart de concentrations dans notre cas.

Il est suspecté que certains phénomènes ambiants ou liés au dispositif instrumental (manifold) soient à l'origine de cet écart et puissent engendrer une potentielle sous-estimation de la part des GCs et/ou une surestimation des PTRs pour la mesure des MTs.

Pour tenter d'investiguer plusieurs paramètres dans une atmosphère contrôlable, nous avons organisé une campagne d'inter-comparaison de ces deux techniques dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS du laboratoire ICARE. D'après l'IUPAC [5], l'inter-comparaison analytique consiste en une procédure qui permet d'évaluer l'exactitude d'une méthode en comparant les résultats obtenus sur l'analyse du même échantillon par différents laboratoires, et si possible avec différentes technologies. C'est pourquoi les instruments de chaque équipe ont été transportés à HELIOS permettant ainsi la mesure du même échantillon en simultané.

Cette campagne d'inter-comparaison nommée HECTIC (*HElios Chamber Terpenes Instrumental Comparison*), s'est déroulée du 10 au 17 novembre 2023, et a impliqué huit laboratoires français, parmi lesquels six ont participé à la campagne ACROSS en 2022.

L'objectif a donc tout d'abord été d'imaginer le dispositif expérimental, puis de réaliser les tests préliminaires avant d'organiser et de mettre en œuvre la campagne de mesures.

V.2 Chambre de simulation atmosphérique HELIOS et dispositif expérimental de la campagne

V.2.1 Chambre de simulation atmosphérique HELIOS

La chambre HELIOS est une chambre de simulation atmosphérique d'un volume de 90 m³, en forme d'hémisphère. Elle est conçue pour étudier les réactions d'oxydation atmosphériques en irradiation naturelle (lumière du soleil), artificielle (lampes à irradiances ultra-violettes (UV)) ou dans le noir. Elle se situe sur le toit du bâtiment du laboratoire ICARE du CNRS d'Orléans afin de maximiser son exposition aux rayons solaires. Une structure amovible de 11 tonnes placée sur des rails est installée autour de la chambre pour la protéger des conditions météorologiques (pluie, vent...). Elle se déplace automatiquement et en moins d'une minute à l'aide de moteurs placés sur les rails.

Sont présentées dans la Figure V-1, les vues 3D et les photos de la chambre. Les vues (a) montrent la chambre en configuration « irradiation artificielle ou nocturne » ; la structure de protection est fermée. A l'intérieur de cette structure, sont placées des lampes UV, équipée chacune d'un réflecteur, de sorte à réfléchir la lumière de façon homogène. Un grand réflecteur est également placé au-dessus de la chambre. Les vues (b) montrent la chambre en configuration « irradiation naturelle ». Ici, la structure est ouverte ; le réacteur est ainsi exposé à la lumière du soleil.

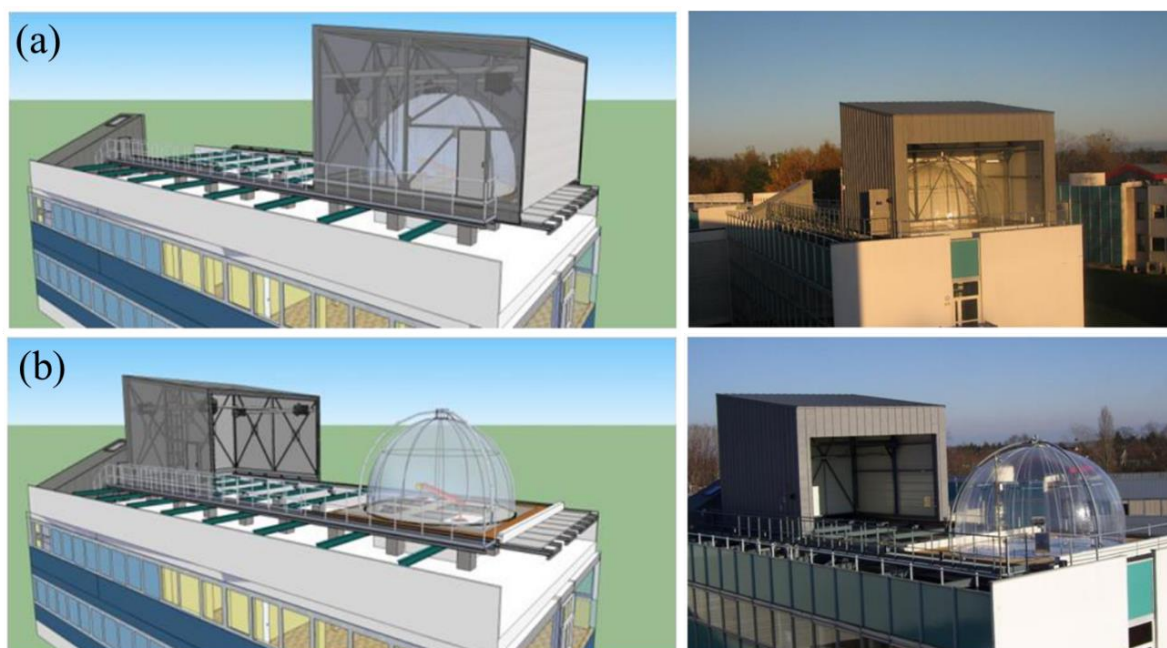


Figure V-1 : Vues 3D et photos de la chambre HELIOS avec la structure en configurations « irradiation artificielle ou nocturne » (a) et « irradiation naturelle » (b).

(Tiré de la thèse de Y. Ren [258])

La chambre est conçue dans le but de laisser passer 96 % du rayonnement solaire. Pour cela, un tripode en métal soutient un film en éthylène-propylène fluoré (FEP) de 250 µm (Vector Foiltec®, Brême, Allemagne), réparti en 28 sections soudées les unes aux autres. Ce matériau a été choisi car il permet la transmission de plus de 80 % de la lumière du spectre solaire [258]. Une ossature constituée de 12 arcs en époxy, recouverts de tubes en Téflon, est placée à

l'intérieur de la chambre. Elle permet de donner sa forme au film FEP, mais également de protéger la chambre car elle peut résister à des vents jusqu'à 25 km.h⁻¹. Une vanne, placée au sommet de l'hémisphère, expulse l'air zéro lorsque la chambre est purgée, et régule la pression lors des expériences.

Quatre accès installés entre le toit du laboratoire et l'intérieur de la chambre permettent de réaliser les maintenances, d'effectuer les mesures de température, d'humidité et de pression dans le réacteur et d'installer les arrivées d'air et les tubes reliés aux instruments. Ces accès sont constitués d'une structure en inox recouverte de film Teflon ; une plaque de protection en PVC est ajoutée pour protéger le laboratoire lorsque les lampes UV sont allumées. Enfin, le sol de la chambre est également recouvert d'un film FEP de 500 µm d'épaisseur pour que toutes les parois soient chimiquement inertes.

La Figure V-2, montre le schéma du fonctionnement de la chambre HELIOS, en vue de coupe. On y retrouve le réacteur, la structure supportant les lampes UV, et, sous la chambre, le système d'injection ainsi qu'une ligne de sortie vers les instruments du laboratoire.

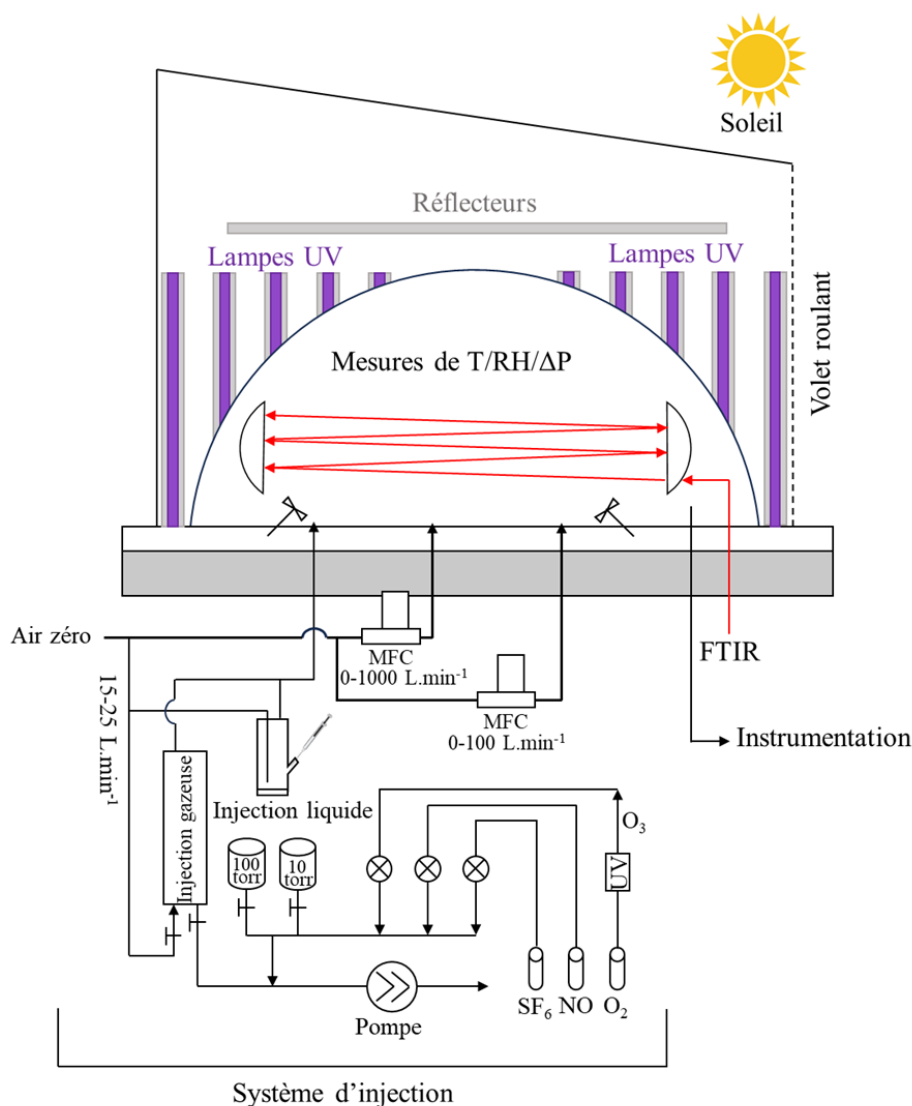


Figure V-2 : Schéma du fonctionnement de la chambre de simulation atmosphérique HELIOS (adapté et traduit de la thèse de Y. Ren [258])

L'air zéro, provenant du compresseur d'air d'HELIOS (Figure V-3) arrive à l'entrée de deux régulateurs de débit massique (MFCs) (Bronkhorst®, Pays-Bas) avec une pression de 2,5 bars. Son débit est ensuite contrôlé entre 0 et 1000 L.min⁻¹ en sélectionnant le régulateur le plus adapté au débit souhaité entre le MFC (0 – 100 L.min⁻¹) et le MFC (0 – 1000 L.min⁻¹). En conditions d'expérience, le débit généralement utilisé est de 50 L.min⁻¹ pour minimiser la dilution de la chambre. En conditions de nettoyage, la nuit (avant et après chaque journée d'expérience), le débit d'air zéro est de 1000 L.min⁻¹.

Les composés gazeux sont introduits dans la chambre avec un cylindre en inox de 4,87 L. Pour cela, le cylindre est rempli d'un gaz à une pression connue, puis balayé en air zéro vers la chambre. Il est également possible d'introduire du SF₆ (utilisé comme traceur de dilution avec détection en infrarouge), du monoxyde d'azote (NO) ou de l'ozone (O₃). Cette procédure n'a pas été utilisée dans le cas de cette étude.

Les composés liquides sont injectés dans la chambre par vaporisation. Pour cela, ils sont introduits à l'aide d'une seringue dans un bulleur en verre balayé en air zéro, avec un débit suffisamment élevé pour permettre leur évaporation. Pour aider à la vaporisation des moins volatils, un pistolet à air chaud est parfois nécessaire.

Deux ventilateurs sont utilisés pour homogénéiser les gaz dans la chambre. Lors des expériences, ceux-ci sont programmés à une fréquence de 20 Hz, permettant un mélange homogène en moins de 90 s [199].

Un dispositif de mesure InfraRouge avec Transformée de Fourier (FTIR) est intégré à la chambre. Ce spectromètre Vertex 70 (Bruker®, USA) possède une gamme de mesures entre 4000 et 700 cm⁻¹ et est placé juste sous la chambre. Il est couplé à une cellule de White constituée de 2 miroirs revêtus d'or, installés dans la chambre atmosphérique. Ce dispositif est le seul installé *in situ* mais n'a pas été utilisé lors de cette étude.

Enfin, des ports en Téflon ou en inox étanches, laissant passer les tubes d'échantillonnage des instruments, permettent de prélever l'air et les gaz à étudier. Il est donc nécessaire que la chambre soit constamment en légère surpression pour éviter qu'elle ne se dégonfle lors de l'échantillonnage des appareils.

La Figure V-3 montre le système de séchage et de purification de l'air pour être distribué dans la chambre HELIOS.

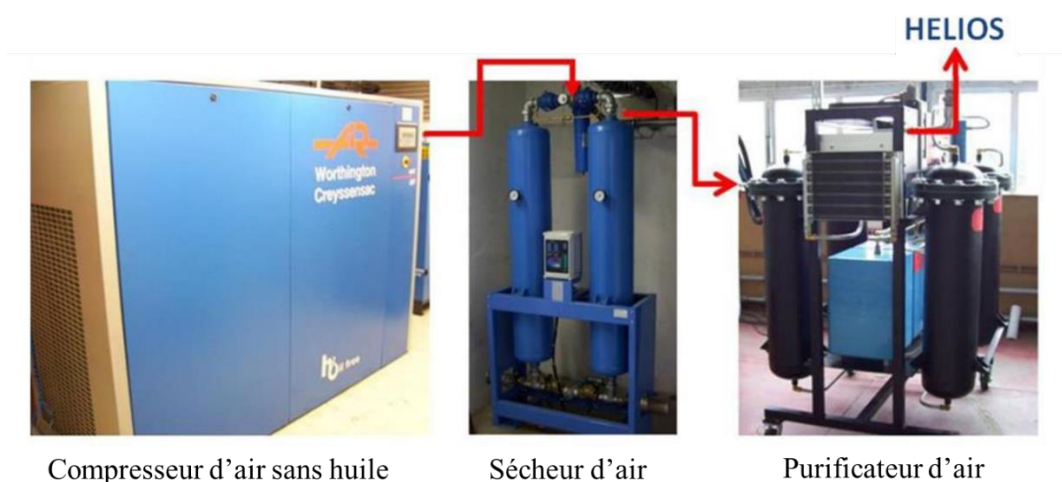


Figure V-3 : Système de purification de l'air (tiré et traduit de la thèse de Y. Ren [258])

Dans un premier temps, l'air ambiant est pressurisé à 10 bars dans un compresseur WIS60 B (Worthington Creyssensac®, France) et délivré avec un débit de $390 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Il est ensuite séché via un sécheur d'air par adsorption sans chaleur avec un débit de $420 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et à une température en entrée de 40°C . Il passe finalement dans un système de purification AADCO 737-19C (AADCO Instruments®, USA) permettant l'élimination des contaminants résiduels (concentrations en O_3 , SO_2 , H_2S , COS et NOx inférieures à 1 ppb, concentrations en NMHCs, méthane et CO inférieures à 5 ppb). La pression du purificateur vers la chambre est de 2,5 bars.

Dans le cadre de cette étude, la chambre a été utilisée avec la structure fermée, sans irradiation. Les terpènes ont été introduits avec la méthode par injection liquide. Le très grand volume du réacteur (90 m^3) a permis d'atteindre des niveaux de concentration de quelques ppbs. Les composés ont été injectés en début de journée et, malgré la dilution de la chambre, des niveaux de concentrations acceptables ont été maintenus tout au long de l'expérience. En effet, un débit d'air pur de $50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ était constamment introduit dans la chambre pour compenser les débits de prélèvement des instruments, entraînant une dilution des terpènes au court du temps. Le calcul de la dilution théorique dans la chambre pendant une expérience sera décrit dans la section V.2.2.

V.2.2 Mise en œuvre du dispositif expérimental

Le but de la campagne HECTIC était d'intercomparer la concentration en terpènes mesurée par différents appareils et de tenter d'identifier des phénomènes physico-chimiques qui auraient pu être responsables des écarts observés pendant la campagne ACROSS. Il s'agissait donc d'introduire différents paramètres atmosphériques en aval d'HELIOS (qui contient les terpènes), afin d'éviter toute transformation chimique dans la chambre et de pouvoir, ainsi, étudier les comportements inhérents aux appareils.

Conception d'un mélangeur en verre

Pour pouvoir modifier certaines conditions atmosphériques (humidité, ajouts d'ozone, de composés interférents,...), nous avons dessiné et conçu une pièce de verrerie adaptée, positionnée en aval de la chambre HELIOS. Cette pièce, que l'on appellera par la suite « mélangeur », a pour but de faire varier de façon indépendante les différents paramètres physico-chimiques directement dans le flux provenant de la chambre, mais également de mélanger et d'homogénéiser les gaz avant l'échantillonnage des instruments. L'ajout du mélangeur apporte l'avantage de pouvoir modifier rapidement les conditions atmosphériques du gaz sans interférer avec la composition de la chambre qui serait très longue à nettoyer avant de passer à l'expérience suivante. En effet, avec un volume de 90 m^3 et un débit de purge de $1000 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ d'air zéro, plus d'une heure est nécessaire pour que l'intégralité du volume de la chambre soit remplacée. Or, on considère que le nettoyage est efficace avec plus de six renouvellements de l'air, ce qui correspond à environ 6 heures.

La Figure V-4 montre le schéma et une photographie du mélangeur réalisé pour la campagne. La première partie du mélangeur est une pièce en verre contenant trois entrées :

- Deux entrées de 12 mm de diamètre interne aux extrémités supérieure et inférieure, destinées aux connexions du système d'humidification et à l'injection de l'ozone et des interférents
- Une de 22 mm de diamètre interne au centre, pour la connexion avec la chambre.

Ces trois ports se rejoignent dans la tête du mélangeur pour ne former qu'un tube de 12 mm de diamètre, qui s'enfonce dans un ballon d'environ 100 mL. L'extrémité de ce tube est fermée et une dizaine de trous d'environ 2 mm de diamètre ont été percés afin d'augmenter les turbulences du gaz et d'améliorer son homogénéisation. Le nombre de trous a été calculé de sorte que la somme des diamètres de ceux-ci soit légèrement supérieure au diamètre du tube, pour éviter une restriction trop importante. Le gaz est finalement dispersé dans le ballon contenant un barreau magnétique, toujours dans le but d'améliorer l'homogénéité, puis remonte dans la tête du mélangeur du côté opposé pour sortir par un tube de 22 mm de diamètre vers les manifolds d'échantillonnage.

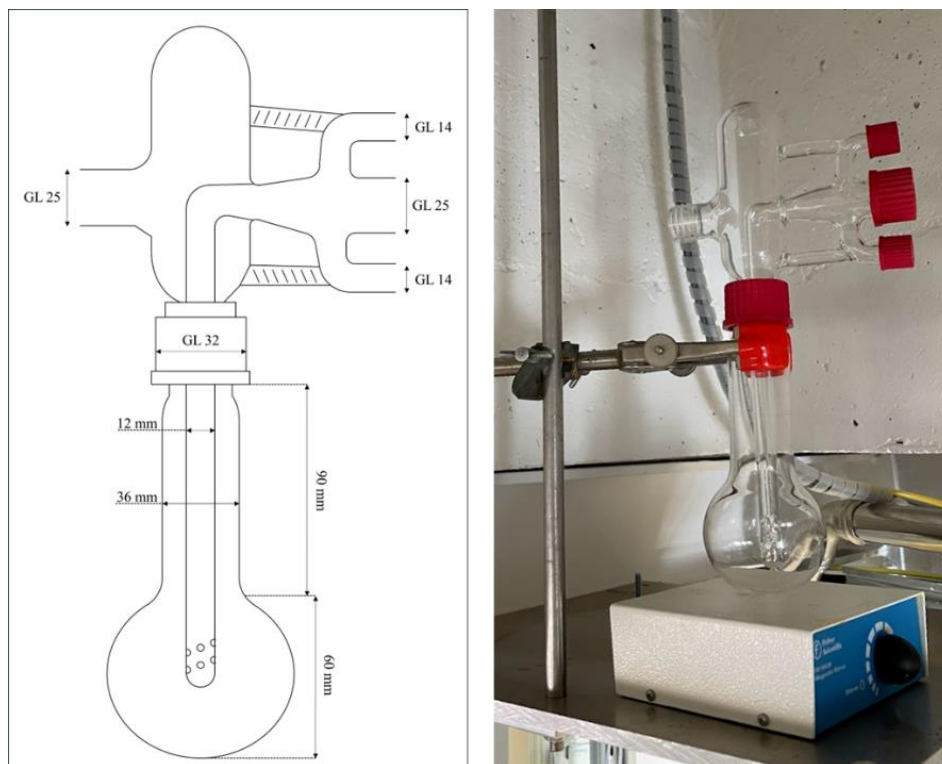


Figure V-4 : Schéma et photographie du mélangeur conçu pour la campagne HECTIC (pièce fabriquée par P. Mazabraud, souffleur de verre de l'Université d'Orléans)

Mise en place du dispositif expérimental

A la suite du mélangeur, sont connectés les manifolds appelés « manifolds d'échantillonnage ». Deux ont été nécessaires, afin d'avoir assez de ports disponibles pour tous les instruments des participants, mais également pour les répartir dans le laboratoire selon la localisation des appareils. Chaque port des manifolds d'échantillonnage est équipé de vannes en verre, pour isoler un instrument si nécessaire, sans perturber le système. Puis chaque instrument est relié à la vanne par un tube en Téflon perfluoroalkoxy (PFA) de diamètre $\frac{1}{8}$ " et d'une longueur d'environ 2 m. Enfin, une pompe, aspirant un débit de $16 \pm 0.6 \text{ L.min}^{-1}$, reliée à la purge du laboratoire, vient finaliser le montage. Une représentation schématique du dispositif expérimental est présentée dans la Figure V-5.

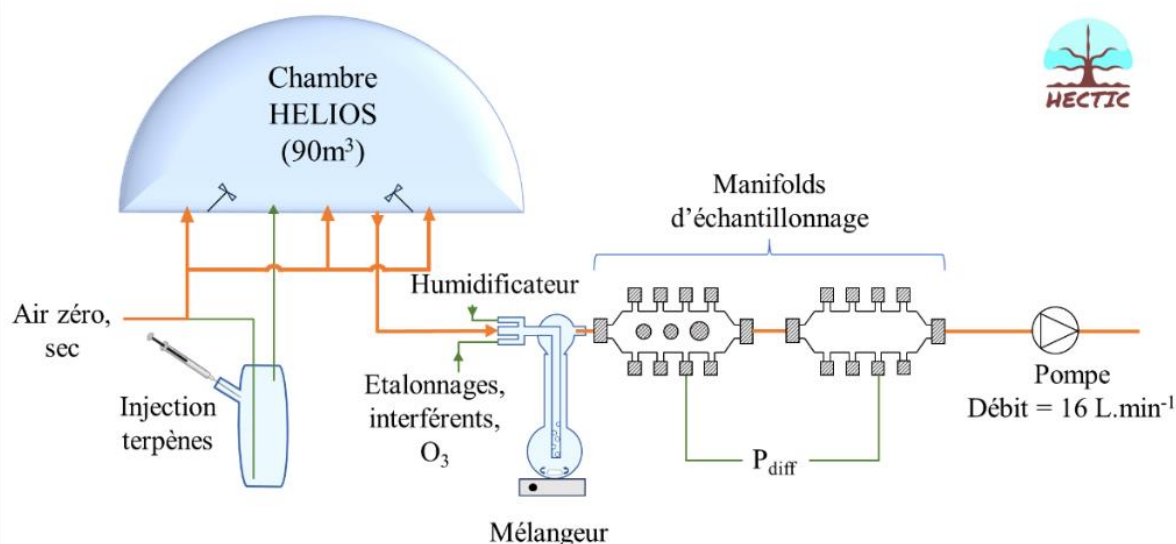


Figure V-5 : Schéma du dispositif expérimental de la campagne HECTIC

Génération de l'humidité

L'air provenant de la chambre atmosphérique est sec (Humidité Relative (HR) = 0 %). La variation de l'humidité relative est un des paramètres à investiguer pour l'inter-comparaison de mesures des terpènes. Pour contrôler l'humidité dans les manifolds, de l'air humide a été introduit via le mélangeur à l'air provenant de la chambre. La Figure V-6 montre le schéma expérimental du système de génération de l'humidité.

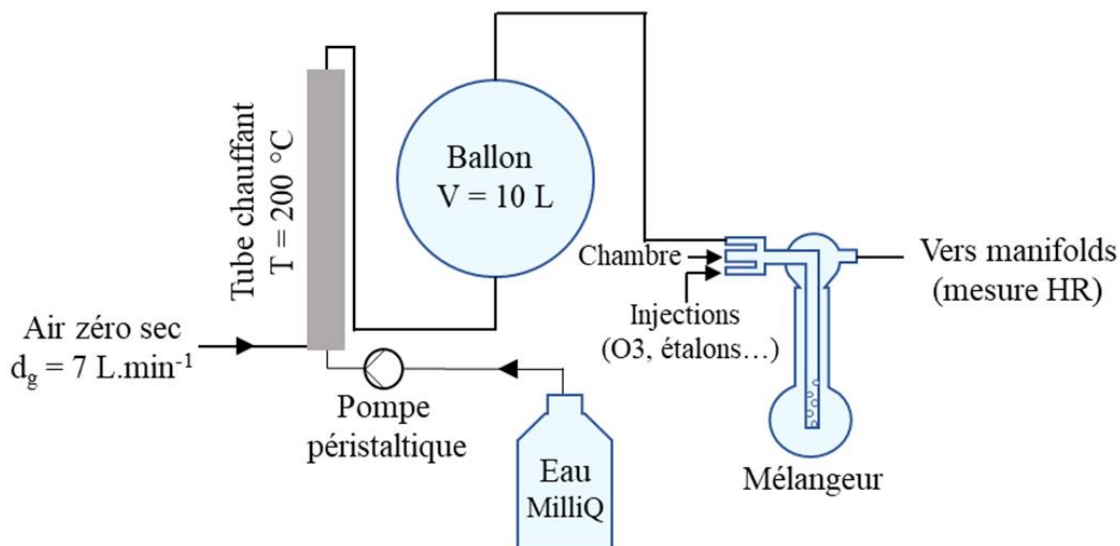


Figure V-6 : Schéma du système de génération de l'humidité

Tout d'abord, un débit constant d'eau ultrapure MilliQ® est mélangé, à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex Ismatec™), à un débit d'air zéro de 7 L.min⁻¹ (provenant du compresseur d'air d'HELIOS et régulé par un MFC (Bronkhorst®, France)). Les débits liquides et gazeux se rejoignent dans un tube vertical chauffant à 200 °C (Horst®, Allemagne) ; l'eau y est vaporisée. Pour stabiliser le pourcentage de HR, un ballon en verre de 10 L a été ajouté au dispositif avant que l'air humide ne soit introduit dans le mélangeur

avec un débit de 7 L.min^{-1} . La mesure de l'humidité relative est ensuite réalisée à l'aide d'une sonde (Vaisala®, Finlande) introduite dans un des manifolds d'échantillonnage.

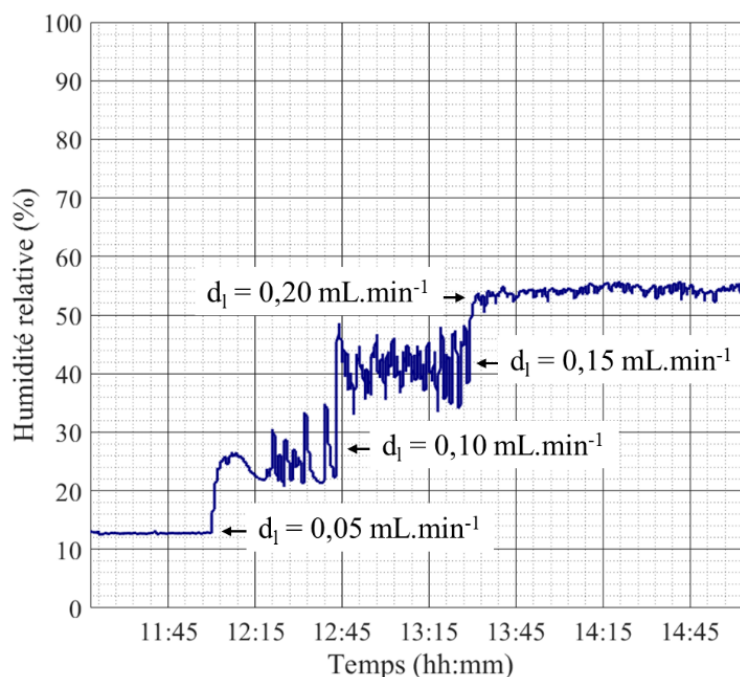


Figure V-7 : Variations de l'humidité relative en fonction du débit d'eau introduit (d_1)

La Figure V-7 montre la variation de la mesure de l'HR lorsque l'on fait varier le débit d'eau (d_1). L'humidité relative dans ce dispositif expérimental atteint un palier à environ 50 %. Ce palier est obtenu à partir de $d_1 = 0,20 \text{ mL.min}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, bien que l'humidité relative n'augmente plus, une condensation a été observée dans le ballon de 10 L. On remarque que l'humidité est plus difficile à contrôler pour les débits de 0,10 et 0,15 mL.min^{-1} , c'est pourquoi le débit de 0,2 mL.min^{-1} a été choisi pour la majorité de la campagne.

Génération de l'ozone

Similairement à l'humidité, l'ozone (O_3) est injecté dans le flux, en aval de la chambre, via le mélangeur. Il a été produit à l'aide d'un générateur d'ozone fabriqué au laboratoire et dont le principe est qu'un débit de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ de dioxygène passe dans un tube irradié par une lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Ce générateur ne permet pas de faire varier la concentration en ozone produit (génération d'environ 1000 ppb d' O_3). Pour contrôler la concentration d' O_3 à introduire, un système de dilution des gaz a dû être ajouté en amont, en utilisant le diazote (N_2) comme gaz de dilution avec un débit fixe de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$. Afin de déterminer les débits d' O_2 nécessaires pour générer l' O_3 , un étalonnage a été réalisé ; la droite est présentée en Figure V-8.

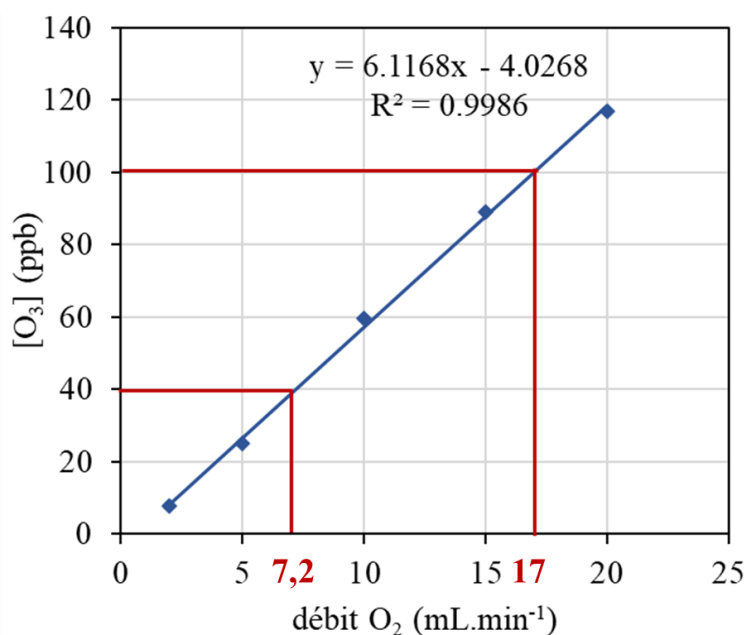


Figure V-8 : Droite d'étalonnage de la concentration en O₃ (ppb) en fonction du débit d'O₂ injecté dans le système de dilution, pour un débit de N₂ = 0,5 L.min⁻¹

Pour produire 40 ppb et 100 ppb d'O₃ lors de la campagne, 7,2 et 17 mL.min⁻¹ d'O₂ ont été injectés. La mesure de la concentration en O₃ a été faite par un analyseur dédié (Analyzer 49i - ThermoFisher Scientific®, USA) avec la ligne d'échantillonnage connectée au premier manifold.

Caractérisation physico-chimique du dispositif expérimental

Pour caractériser le dispositif expérimental, le débit de la pompe a tout d'abord été mesuré. Pour cela, un appareil de mesure de débit (DryCal® Defender High (H) Flow) a été utilisé et a permis de déterminer un débit de 16 ± 0.6 L.min⁻¹.

Afin de vérifier si la dépression n'était pas trop importante dans le dispositif expérimental par rapport à la pression ambiante, la pression différentielle (ΔP_1) a été déterminée à l'aide d'un capteur de pression différentielle (Model 226, MKS instruments®, USA). Une pression différentielle trop importante pourrait impacter l'étanchéité du montage.

$$\Delta P_1 = 3.006 \text{ mbar}$$

Ici, une différence de seulement 3,006 mbars est obtenue entre le montage et le laboratoire. Une mesure d'un blanc a tout de même été réalisée et est présentée en Figure V-9. Seul un pic non identifié est détecté à 90 s (Aire = 1400 a.u. équivalent à une concentration en benzène de 0,11 ppb). Il ne devrait pas interférer avec la mesure des terpènes dont les temps de rétention sont compris entre 800 et 1000 s. Ce chromatogramme permet de montrer que la chambre et le montage sont assez « propres » pour réaliser l'inter-comparaison, mais également que ceux-ci sont étanches à l'air du laboratoire.

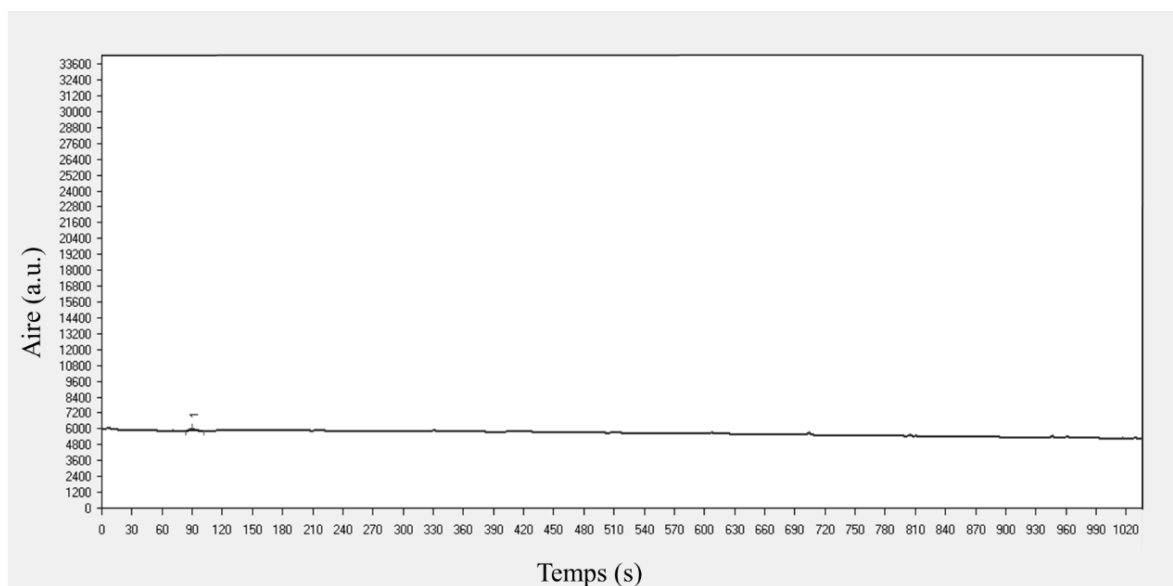


Figure V-9 : Chromatogramme du blanc expérimental avant injection des composés dans la chambre

La différence de pression entre les deux manifolds d'échantillonnage (ΔP_2) a également été mesurée avec le même capteur que précédemment.

$$\Delta P_2 = 0,586 \text{ mbar}$$

On constate qu'une légère différence de pression existe, mais qu'elle est assez peu significative.

Le temps de résidence a été calculé entre la chambre HELIOS et les deux manifolds d'échantillonnage. Pour cela les volumes des pièces (mélangeur et manifolds) ont été déterminés par remplissage avec de l'eau et par pesée.

Les volumes des tubes (V) en mL ont été calculés avec l'équation suivante (Équation V-1) :

$$V = \pi \times r^2 \times L \quad \text{Équation V-1}$$

Avec r, le rayon interne du tube en cm et L, la longueur du tube en cm.

Tableau V-1 : Volumes des pièces et des tubes du montage expérimental

Pièce	Volume (mL)
Mélangeur	334,5
Manifold 1	560,6
Manifold 2	536,6
Tube Chambre - Mélangeur	171,1
Tube Mélangeur - Manifold 1	61,77
Tube Manifold 1 - Manifold 2	244,2

Le temps de résidence t_r est déterminé à partir de l'Équation V-2 :

$$t_r = \frac{V_{total}}{D \times 1000} \times 60 \quad \text{Équation V-2}$$

Avec, V_{total} le volume du montage expérimental en mL, et D le débit en $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le détail des calculs des temps de résidence jusqu'au manifold 1 et 2 est présenté en Annexe XIV.

Les temps de résidence entre la chambre et le manifold 1, et entre la chambre et le manifold 2, sont respectivement de 4,7 et 7,6 secondes. D'après les temps de vie des terpènes vis à vis des oxydants atmosphériques (Tableau I-5), ces temps de résidence sont assez faibles pour éviter les réactions lors du transport des composés.

Malgré un temps de résidence faible, il n'est pas possible de reproduire le temps de résidence de la campagne ACROSS ($t_r = 2,1 \text{ s}$), où un très grand débit était appliqué, et une vitesse de $21,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ était obtenue. De telles conditions sont difficilement reproductibles en laboratoire.

Préparation des cylindres d'interférents

Il a été montré dans la littérature que certains composés pouvaient interférer avec les signaux des PTRs lors de la mesure des terpènes à m/z 69 (isoprène) [259] et 137 (monoterpènes) [260]. Pour tester le facteur d'impact de trois de ces interférents sur les PTRs déployés pendant la campagne HECTIC, mais également pour voir si un effet est observé sur les GCs, trois cylindres sous pression contenant du 2-méthyl-3-butène-2-ol (MBO), du linalol et de l' α -terpinéol ont été préparés.

Trois cylindres de 1 L (4HDY1000-CE - Hy-Lok-D®, Allemagne) ont été utilisés. La Figure V-10 décrit leurs étapes de préparation.

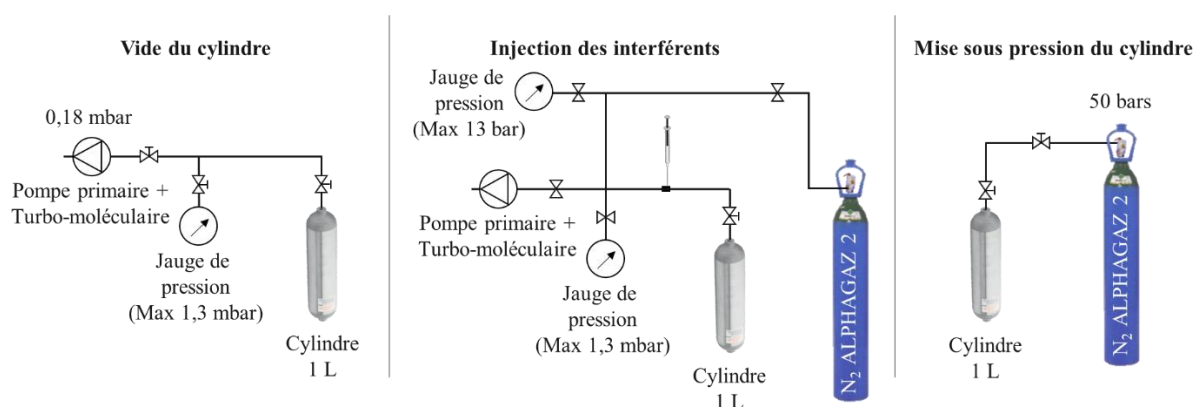


Figure V-10 : Schéma de la préparation des cylindres d'interférents

Dans un premier temps, le cylindre est mis sous vide à l'aide d'une pompe primaire couplée à une pompe turbo-moléculaire. Un vide de 0,18 mbar est obtenu et mesuré à l'aide d'une jauge de pression (AA01A 1 Torr, MKS Instruments®, USA) pour chaque cylindre. Les vannes « quart de tour » sont ensuite fermées. Un Té contenant un septum, une bouteille de diazote (ALPHAGAZ 2, AirLiquide®, France) et une jauge de pression (722A 10 000 Torr, MKS Instruments®, USA) sont ajoutés au montage. Dans un second temps, la vanne du cylindre est ouverte et 1 μL de composé interférent est injecté à l'aide d'une seringue. Le liquide est entraîné et vaporisé dans le cylindre grâce à la dépression, puis 1 bar de diazote est ajouté. Enfin, le cylindre est connecté directement à la bouteille de diazote et une pression de 49 bars est introduite. Un test de fuite est réalisé avant de laisser les cylindres au repos pendant plusieurs jours.

La concentration théorique C_{th} (ppm) de chaque composé dans un cylindre a été calculée avec l'Équation V-3 :

$$C_{th} = \frac{V_{comp} \times d_{comp} \times N_A}{M_{comp} \times P_{cyl} \times V_{cyl} \times V_m \times 10^9 \times 1000} \quad \text{Équation V-3}$$

Avec, V_{comp} ; le volume du composé en cm^3 , d_{comp} ; la densité du composé, N_A ; le nombre d'Avogadro, M_{comp} ; la masse moléculaire du composé en g.mol^{-1} , P_{cyl} ; la pression dans le cylindre en bar, V_{cyl} , le volume du cylindre en cm^3 et V_m le volume molaire en L.mol^{-1} .

Ces concentrations théoriques sont présentées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : concentrations théoriques des composés interférents

Composé	Concentration dans le cylindre (ppm)
MBO	4,59
linalol	2,70
α -terpinéol	2,94

Pour vérifier les concentrations réelles des composés dans les cylindres, ils ont été injectés via le mélangeur pour être mesurés en PTR. Leurs signaux respectifs ont ensuite été comparés avec ceux obtenus lors d'une injection de 5 μL de chaque composé pur dans la chambre HELIOS. La Figure V-11 montre les réponses du PTR (aux masses m/z 69 et 137) des trois interférents avec les signaux correspondant à l'injection de concentration connue dans la chambre (traits pleins) et l'injection du cylindre dans le mélangeur (pointillés). Ces signaux ont été soustraits et, connaissant les quantités injectées dans HELIOS, les concentrations dans les cylindres ont pu être déduites. Il est à noter que les « offset » ont également été soustraits du signal de la première injection.

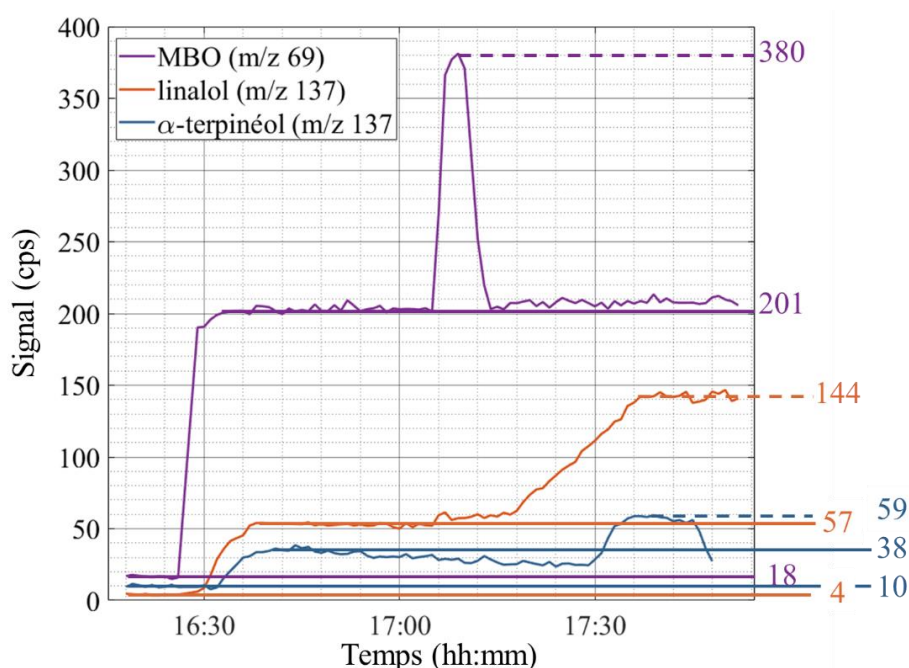


Figure V-11 : Réponses du PTR (aux masses m/z 69 et 137) des trois interférents avec les signaux correspondant à l'injection de concentration connue dans la chambre (traits pleins) et l'injection du cylindre dans le mélangeur (pointillés).

Dans le Tableau V-3 se trouvent les résultats des concentrations en interférents dans les cylindres calculés à partir des signaux mesurés par le PTR. Les calculs pour obtenir ces concentrations sont présentés en Annexe XV.

Tableau V-3 : Concentrations en interférents dans les cylindres calculées à partir des signaux mesurés par le PTR

Composé	Concentration dans HELIOS (ppb)	Signal dans HELIOS (cps)	Signal dans le cylindre (cps)	Concentration diluée du cylindre (ppb)	Concentration dans le cylindre (ppm)
MBO	7,37	182	179	7,24	5,799
linalol	4,16	53	87	6,82	1,018
α -terpinéol	4,56	28	21	3,42	0,510

Lorsque l'on compare les concentrations théoriques avec celles déterminées expérimentalement, le MBO est celui qui se rapproche le plus de la théorie avec un écart de 26 %. Pour le linalol et l' α -terpinéol en revanche, les écarts sont de 63 et 476 %. Ces très grands écarts peuvent tout d'abord être dus à des dégradations de ces composés réactifs dans le MFC utilisé pour contrôler le débit d'injection. Ils peuvent également provenir de difficultés à vaporiser la totalité des composés dans le cylindre, car ceux-ci sont moins volatils que le MBO. C'est particulièrement le cas de l' α -terpinéol, qui est un liquide assez visqueux. Ce sont donc des concentrations indicatives qui seront utilisées dans la suite de l'étude, compte tenu des très grandes incertitudes de ces cylindres (préparation du cylindre, injection des composés dans HELIOS, injection du contenu des cylindres dans le manifold, mesures PTR,...).

Calcul de la dilution théorique dans la chambre HELIOS

HELIOS doit constamment être alimenté en air zéro pour compenser le débit d'aspiration de la pompe des manifolds et les débits d'échantillonnage des instruments. Pendant une expérience, un débit de 50 L.min⁻¹ d'air zéro est injecté en continu dans la chambre. Cela entraîne une dilution des composés dans le temps qui peut être caractérisée de façon théorique. Si on fait l'approximation que la chambre atmosphérique a un volume de 90000 L constant, alors lorsque 50 L d'air sont ajoutés en 1 minute, 50 L sont rejetés en dehors de la chambre. Cet air peut être expulsé d'une part via le dispositif expérimental et d'autre part via la vanne de surpression d'HELIOS.

En partant de la concentration initiale C_0 du composé injecté en ppb, on peut obtenir la masse initiale m_0 (en mg) avec l'équation suivante (Équation V-4) :

$$m_0 = \frac{C_0 \times M_{\text{composé}} \times V_{\text{HELIOS}}}{V_m \times 1000} \quad \text{Équation V-4}$$

Où : $M_{\text{composé}}$ est la masse molaire du composé injecté en g.mol⁻¹, V_{HELIOS} ; le volume d'HELIOS en m³, et V_m ; le volume molaire en L.mol⁻¹.

Ainsi, pour n minutes on obtient (Équation V-5) :

$$m_n = m_{n-1} - m_{\text{sortant}} \quad \text{Équation V-5}$$

Avec (Équation V-6) :

$$m_{\text{sortant}} = \frac{m_{n-1} \times V_{\text{sortant}}}{V_{\text{HELIOS}}} \quad \text{Équation V-6}$$

Où : V_{sortant} est le volume expulsé d'HELIOS en 1 minute en L (ici 50 L), et V_{HELIOS} , le volume d'HELIOS en L.

Donc la concentration en ppb au cours du temps est égale à (Équation V-7) :

$$C_n = \frac{m_n \times 10^6 \times V_m}{M_{\text{composé}} \times V_{\text{HELIOS}}} \quad \text{Équation V-7}$$

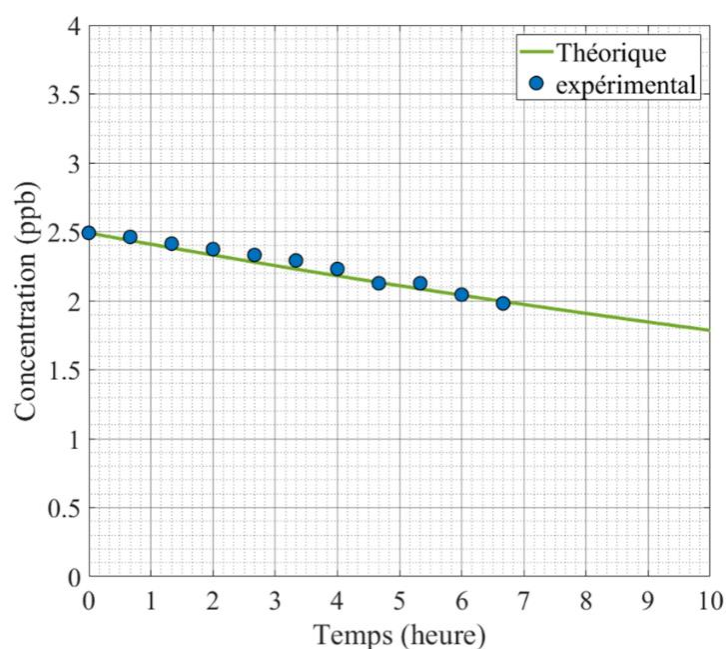


Figure V-12 : Diminutions théorique et expérimentale de la concentration en α -pinène due à la dilution dans la chambre HELIOS

La Figure V-12, montre une comparaison entre les dilutions théorique et expérimentale d'une injection d' α -pinène. Les points expérimentaux ont été obtenus avec le TD-GC-FID/MS d'ICARE. Malgré l'approximation du volume d'HELIOS, la courbe est en bon accord avec les points expérimentaux. Ce modèle a donc été utilisé pour la campagne.

V.3 Organisation et déroulement de la campagne

La campagne HECTIC s'est déroulée du 13 au 17 novembre 2023, avec une journée d'installation le vendredi 10 novembre.

V.3.1 Laboratoires participants et instruments déployés

Huit laboratoires ont participé à la campagne et déployé 14 instruments. Dans le Tableau V-4, sont présentés les laboratoires et leurs instruments. Huit d'entre eux ont été utilisés lors de la campagne ACROSS.

Tableau V-4 : Liste des laboratoires et instruments déployés pendant la campagne HECTIC

Laboratoire	Désignation	Instrument	Fabriquant	Déployé à ACROSS
EPOC^a	EP1	TD-GC(C6C16)-FID	Chromatotec [®]	Non
	EP2	PTR-ToF-MS V2.0	Kore Tech [®]	Oui
ICARE^b	IC1	TD-GC(C2C16)-FID/MS	Chromatotec [®]	Oui
	IC2	PTR-ToF-MS	Ionicon [®]	Non
IMT^c	IM1	PTR-Qi-ToF-MS	Ionicon [®]	Oui
	IM2	TD-GC(C6C16)-FID	Chromatotec [®]	Oui
	IM3	Pompe + tube d'asorbant + GC-FID/MS	Perkin Elmer [®]	Non
INRAE^d	IN1	PTR-Qi-ToF-MS	Ionicon [®]	Oui
	LI1	PTR-ToF-MS V2.0	Kore Tech [®]	Oui
LISA^e	LI2	ATD 100 GC-FID Clarus 680	Perkin Elmer [®]	Non
	LI3	TD-GC(C2C6)-FID	Chromatotec [®]	Oui
LPC2E – ICOA^f	LP1	Pompe + tube d'asorbant + GC-MS	Agilent [®]	Non
LSCE^g	LS1	TD-GC(C2C6)-FID	Chromatotec [®]	Oui
	LS2	TD-GC(C6C12)-FID	Chromatotec [®]	Non

^aEnvironnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux / Université de Bordeaux, ^bInstitut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité, Environnement / CNRS Orléans, ^cInstitut Mines Télécom Nord Europe / Université Lille – Douai, ^dInstitut National de la Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement / Université Paris – Saclay, ^eLaboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques / Université Paris – Est – Créteil, ^fLaboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace – Institut de Chimie Organique et Analytique / CNRS d'Orléans et Université d'Orléans, ^gLaboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement / Université de Versailles – Paris - Saclay

Pour la campagne, les instruments ont été installés dans le laboratoire placé sous la chambre HELIOS, le plus proche possible du dispositif expérimental. Pour cela, Ils ont été répartis sur les deux manifolds d'échantillonnage pour pouvoir se connecter avec une ligne d'environ 2 m. Le plan d'implantation des instruments est présenté dans la Figure V-13.

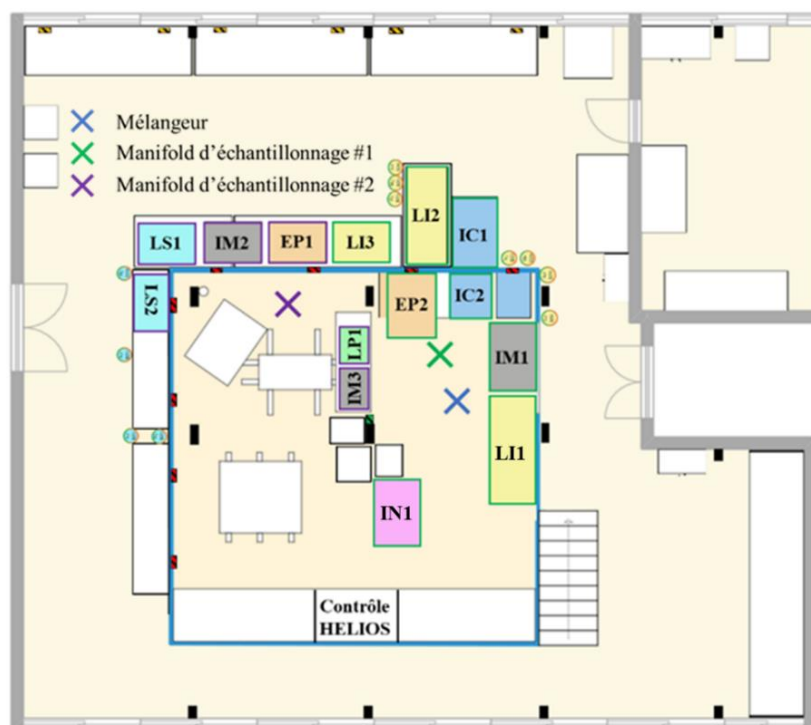


Figure V-13 : Plan d'implantation des instruments dans le laboratoire HELIOS

Le Tableau V-5 montre les temps et débits d'échantillonnage et les temps d'analyse de chaque instrument. Il est à noter que les temps de cycle des GCs sont relativement longs et nécessitent d'adapter l'expérience en conséquence.

Aussi, les débits d'échantillonnage de chacun doivent s'ajouter au débit total dans le manifold. Le débit total du manifold était donc $D_t = 18,641 \text{ L.min}^{-1}$.

Tableau V-5 : Conditions analytiques des instruments

Laboratoire	Désignation	Temps d'échantillonnage	Temps d'analyse	Débit d'échantillonnage (L.min^{-1})
EPOC	EP1	30 min	45 min	0,05
	EP2	-	-	1
ICARE	IC1	30 min	45 min	0,05
	IC2	1 s	1 s	0,2
IMT	IM1	10 s	10 s	0,3
	IM2	30 min	45 min	0,05
	IM3	30 min	1 h	0,2
INRAE	IN1	-	-	0,28
LISA	LI1	1 min	1 min	0,3
	LI2	30 min	1 h	0,03
	LI3	10 min	30 min	0,01
LPC2E - ICOA	LP1	-	1 h	0,1
LSCE	LS1	10 min	30 min	0,01
	LS2	10 min	30 min	0,07

En raison de problèmes instrumentaux, l'équipe du LPC2E – ICOA n'a pas pu fournir de résultats sur les terpènes durant cette campagne. En ce qui concerne l'ATD GC-FID du LISA, celui-ci étant équipé d'un sécheur d'air de type membrane Nafion® pour protéger la colonne de l'humidité, les monoterpènes ont été dégradés [261,262]. Les données ont donc été invalidées et n'ont pas pu être utilisées.

Avec comme objectif de publier ces résultats et avec l'accord des différentes équipes, il a été décidé d'anonymiser les instruments avec les labels suivants : PTR 1 – 5, GC 1 – 5 et Tube Tenax 1.

V.3.2 Expériences réalisées

Pendant ces cinq jours de campagne, différents essais ont été réalisés. Tout d'abord, l'objectif étant de relier cette campagne aux observations de la campagne ACROSS, les terpènes sélectionnés pour cette inter-comparaison sont les cinq ayant été identifiés à Rambouillet ; isoprène, α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène. Au début de chaque expérience, une injection de 5 μL de chacun d'entre eux a donc été faite dans la chambre HELIOS. Le calcul des concentrations attendues en terpènes est le même que celui présenté dans Annexe XV (Calcul de la concentration dans la chambre HELIOS). En condition classique, une humidité relative comprise entre 45 % et 50 % était générée dans les manifolds, avec une température variant entre 20 et 24 °C selon les jours.

Le premier essai réalisé fut une comparaison des concentrations de ces cinq terpènes mesurés avec les différents instruments. Pour la première injection des terpènes, un délai de 20 min entre chaque injection a été prévu pour comparer les réponses de chacun d'entre eux sur les PTRs. Puis deux étalonnages ont été faits. Le premier a consisté en l'injection d'une

bouteille certifiée de 1 ppm de BTEX par le mélangeur tout en continuant de mesurer l'air provenant de la chambre HELIOS (contenant les terpènes). Un débit de $33,0 \pm 1,2 \text{ mL.min}^{-1}$, régulé par un MFC (MKS instruments®, USA) a permis d'obtenir des concentrations de l'ordre de 2 ppb. Pour le second, la chambre a été déconnectée du dispositif expérimental et une bouteille de standard certifiée par NPL contenant environ 1 ppm d'isoprène et de 3-carène a été utilisée. Pour cette bouteille le débit a été régulé à 16 mL.min^{-1} pour obtenir des concentrations de l'ordre du ppb.

Le deuxième test a consisté en la variation de l'humidité relative, avec les 5 terpènes comme échantillons. Pour cela, différents débits d'eau ultrapure milliQ® ont été injectés dans le générateur d'eau présenté dans la section V.2.2, pour obtenir des niveaux de HR de 0, 5, 10, 15, 25, 30 et 40 %.

Le troisième essai a eu pour but d'observer si la présence d'ozone pouvait avoir un effet sur la mesure des terpènes, notamment en GC, pour lequel le temps d'échantillonnage est relativement long et où les composés sont adsorbés sur une surface, avant leur analyse. Deux concentrations d'ozone ont été testées ; 40 et 100 ppb. L'injection de l'ozone est décrite dans la section V.2.2. Durant les tests, un des GCs a été équipé d'un neutraliseur dit « *scrubber* » d'ozone en iodure de potassium (KI) [263].

Les interférents préparés comme décrit précédemment (section V.2.2) ont été injectés par le mélangeur pour le quatrième essai, toujours avec les mêmes terpènes.

Ensuite, un grand nombre de terpènes a été introduit dans la chambre HELIOS pour étudier de potentielles coélutions en GC et observer la réponse des PTRs avec un grand nombre de composés. Une injection d'ozone a été faite pour observer si l'effet était différent selon les terpènes injectés. La liste des terpènes étudiés en plus des 5 classiques est la suivante : myrcène, α -phellandrène, α -terpinène, γ -terpinène, terpinolène, sabinène, camphène et β -caryophyllène. Une fois encore, un des instruments était équipé d'un scrubber d'ozone.

Enfin, un des essais prévu a consisté en l'allumage des lampes UV de la chambre HELIOS pour étudier quelques produits d'oxydation. Malheureusement, ce test n'a pas été concluant, car les lampes, nouvellement installées sur la plateforme, se sont avérées trop puissantes et rien n'a pu être observé. Par ailleurs, les conditions extérieures (température, météo,...) n'ont pas permis d'expérience en irradiation naturelle.

V.4 Résultats

V.4.1 Mesures des terpènes et étalonnages

Mesure des terpènes

Dans un premier temps, l'isoprène, l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et le limonène ont été injectés les uns après les autres à 20 minutes d'intervalle. La Figure V-14 montre les séries temporelles de la somme des MT et de l'isoprène injectés dans HELIOS. Les concentrations attendues ont été déterminées à partir des calculs décrits en Annexe XV. Les incertitudes ont quant à elles été déterminées à partir des écart-types relatifs des mesures de tous les instruments à chaque début d'expérience. Cela a permis de prendre en compte toutes les incertitudes liées au prélèvement et à l'injection des terpènes, aux paramètres de la chambre (volume, pression, température), et au débit dans les manifolds. Les concentrations

attendues en monoterpènes et en isoprène sont donc respectivement de $20,3 \pm 2,54$ ppb et $8,11 \pm 1,21$ ppb.

Il est à noter que les marqueurs des GCs sur toutes les figures correspondent au temps de début d'échantillonnage.

A partir de 16 h 00, un étalonnage avec une bouteille NPL a été fait (comme décrit dans la section V.3.2). Ainsi, la concentration détectée pour les monoterpènes ne correspond plus qu'à celle du 3-carène, seul MT présent dans le cylindre. L'encadré bleu sur la figure correspond au zoom de l'étalonnage NPL. Les concentrations attendues en 3-carène et isoprène sont de $0,92 \pm 0,10$ ppb et $1,13 \pm 0,06$ ppb.

Les méthodes d'étalonnages et les incertitudes des instruments ont été fournies par chaque équipe. Dans un souci de lisibilité des figures, celles-ci sont uniquement indiquées dans un tableau en Annexe XVI.

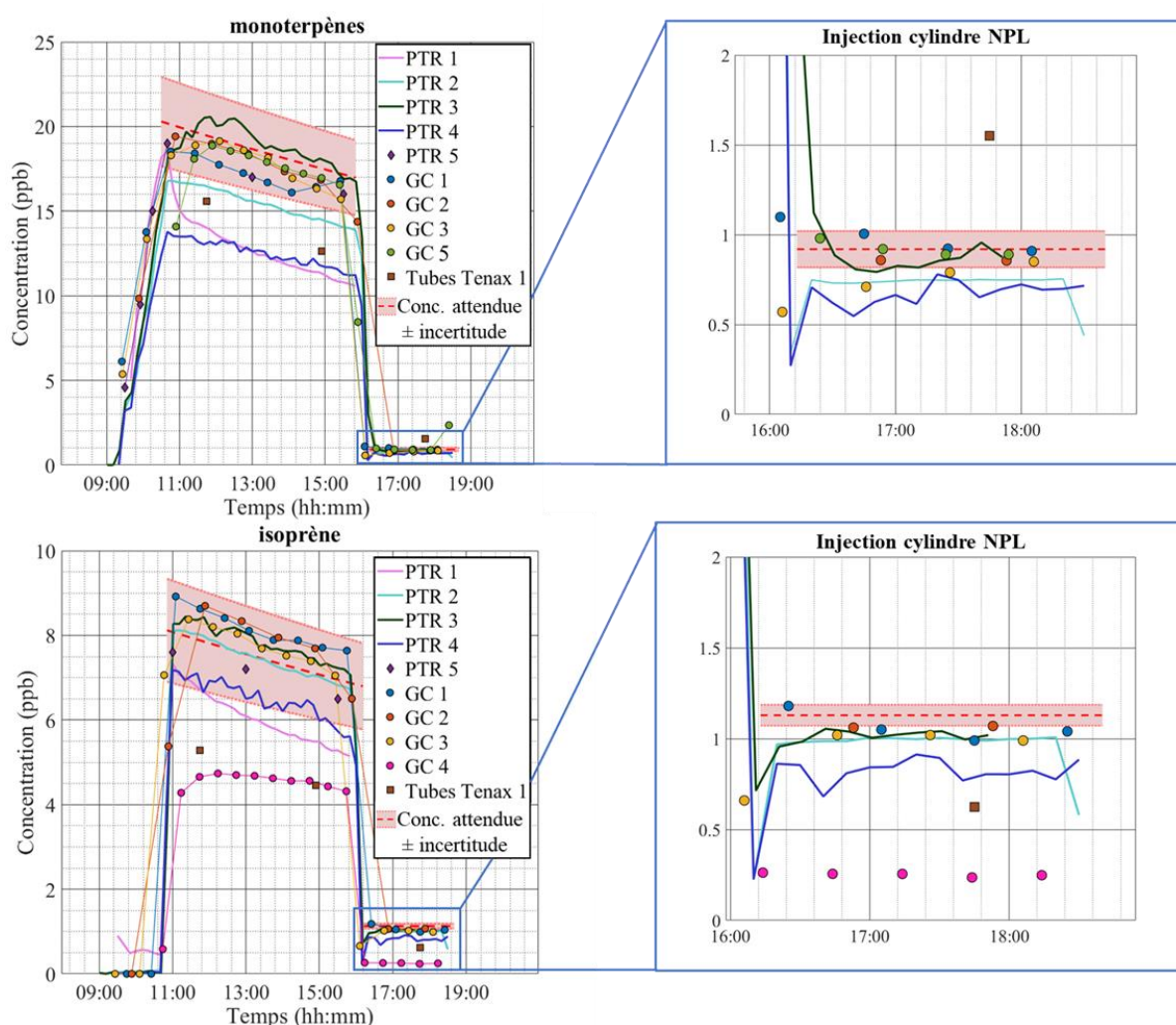


Figure V-14 : Séries temporelles de la somme des monoterpènes et de l'isoprène injectés dans HELIOS. Les zooms encadrés en bleu correspondent aux étalonnages avec la bouteille NPL. Les concentrations attendues et leurs incertitudes sont en pointillés rouges.

Sont présentés dans le Tableau V-6, les écarts aux valeurs attendues de chaque instrument pour la quantification des monoterpènes et de l'isoprène. Pour cela, deux méthodes

ont été utilisées : la quantification avec l'étalonnage réalisé avant la campagne par chaque équipe, et la quantification en utilisant l'injection du cylindre NPL de la campagne comme référence.

Tableau V-6 : Ecart aux valeurs attendues pour la somme des monoterpènes et l'isoprène, avec étalonnage préalable à la campagne de chaque instrument et étalonnage avec le cylindre NPL injecté pendant la campagne. Les écart-types des PTRs et des GCs sont également présentés.

monoterpènes				
Etalonnage préalable à la campagne			Etalonnage cylindre NPL	
	Ecart à la valeur attendue (%)	Ecart-type (%)	Ecart à la valeur attendue (%)	Ecart-type (%)
PTR 1	29,5 %	13,1 %	-	4,03 %
PTR 2	18,2 %		2,27 %	
PTR 3	3,18 %		9,37 %	
PTR 4	33,1 %		15,1 %	
PTR 5	7,55 %		-	
GC 1	8,22 %	2,33 %	7,78 %	3,15 %
GC 2	2,53 %		4,65 %	
GC 3	5,56 %		2,22 %	
GC 4	-		-	
GC 5	5,59 %		0,51 %	
Tube Tenax 1	24,3 %	-	55,1 %	
isoprène				
Etalonnage préalable à la campagne			Etalonnage cylindre NPL	
	Ecart à la valeur attendue (%)	Ecart-type (%)	Ecart à la valeur attendue (%)	Ecart-type (%)
PTR 1	19,5 %	7,71 %	-	9,65 %
PTR 2	0,13 %		0,26 %	
PTR 3	4,90 %		15,2 %	
PTR 4	12,8 %		18,3 %	
PTR 5	4,62 %		-	
GC 1	8,64 %	15,9 % (2,48 %**)	10,2 %	35,0 % (1,76 %**)
GC 2	8,32 %		9,62 %	
GC 3	4,20 %		6,90 %	
GC 4	38,5 %*		78,9 %*	
GC 5	-		-	
Tube Tenax 1	33,2 %	-	19,6 %	-

*valeur aberrante GC 4, **écart-type sans valeur aberrante

Si l'on regarde en premier lieu les résultats des monoterpènes, on remarque que, comparativement aux PTRs, les GCs sont rassemblés dans un groupe de concentrations assez restreint, avec un écart-type de 2,33 %. Ils sont de surcroît, tous dans la zone d'incertitude de la concentration attendue (écarts entre 2,53 % et 8,22 %). Le tube Tenax 1 en revanche, sous-estime les monoterpènes de 24,3 %, et est encore plus éloigné de la cible lorsque le cylindre NPL est utilisé (55,1 %). Ces écarts semblent donc indiquer qu'il ne s'agit pas d'un problème dû à l'étalonnage. Pour les PTRs, une disparité nettement plus importante est observée (13,1 %), et certains instruments sont hors de la fenêtre d'incertitude. C'est le cas des PTRs 1, 2 et 4, avec des écarts de 29,5 %, 18,2 % et 33,1 %. Ces écarts sont

nettement réduits lorsque le même cylindre NPL est utilisé comme référence (4,03 %) mais restent significatifs pour le PTR 4.

Différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces écarts :

La première pourrait être liée à l'étalonnage qui diffère selon les instruments. Cette hypothèse est cohérente dans le cas du PTR 2 où un écart de 18,2 % est observé entre les concentrations attendues et mesurées de la somme des MT. Cette différence est nettement réduite lorsque la bouteille NPL est utilisée (2,27 %). Pour le PTR 4 cependant, l'écart ne semble pas uniquement lié à l'étalonnage (33,1 % pour la somme des MT et 15,1 % pour l'étalonnage NPL). En raison d'un problème instrumental, le PTR 1 a cessé de fonctionner pendant l'étalonnage et n'a pas fourni de données utilisables pour la suite de la campagne.

La deuxième hypothèse pouvant amener à une disparité significative entre les PTRs, pourrait être la méthode de quantification. En effet, le PTR 2 utilise une méthode où la somme de deux ions des MT est faite, le m/z 81 (ion fragment $C_6H_9^+$) et 137 (ion moléculaire $C_{10}H_{16}H^+$). Les autres PTRs n'étalonnent et ne quantifient qu'à l'aide d'une seule masse, l'ion moléculaire 137. Il a été montré que les concentrations calculées à partir du signal m/z 137 ont tendance à être plus élevées qu'avec celui de m/z 81 + m/z 137 [264]. Il pourrait par conséquent être intéressant de comparer avec un même instrument si la méthode de quantification influence les résultats.

La troisième cause possible de ces écarts pourrait être due au fait que les PTRs sont étalonnés avec un monoterpène donné et non avec un mélange, comme c'est le cas dans la chambre. La Figure V-15 montre le pourcentage de monoterpène détecté par les PTRs lors de l'injection, relatif au monoterpène référent (c'est-à-dire utilisé pour l'étalonnage). Comme montré dans la figure, le PTR 3 étalonne son système avec l' α -pinène tandis que les autres utilisent le 3-carène comme référence. Les intensités de chaque monoterpène diffèrent jusqu'à ± 35 %.

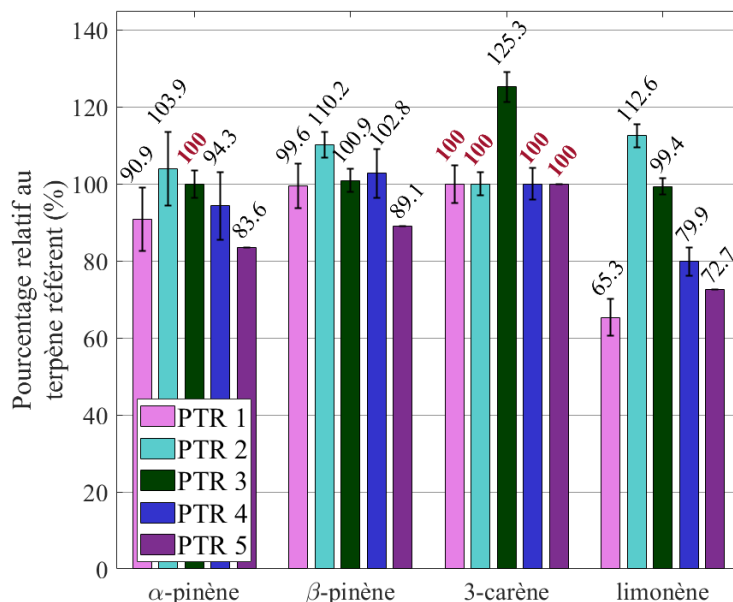


Figure V-15 : Pourcentage de monoterpène détecté dans la chambre, relatif au monoterpène référent utilisé pour l'étalonnage de l'appareil. Le monoterpène référent est indiqué par le « 100 % » en rouge

Selon les instruments, les paramètres d'ionisation peuvent différer. En effet, comme décrit dans l'Annexe I, la distribution des fragments générés dans le réacteur dépend du paramètre de champ électrique appliqué, appelé rapport E/N, où E correspond au champ électrique et N à la densité du gaz dans le réacteur. Généralement, ce rapport est compris entre 120 et 140 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^{-2}$), mais un paramétrage à 100 Td peut également être appliqué. C'est le cas par exemple du PTR 2. Le Tableau V-7 récapitule les différents paramètres des PTRs pouvant influencer leurs intensités.

Tableau V-7 : Paramètres appliqués aux différents PTRs pouvant influencer les intensités des monoterpènes

	Méthode de quantification	Monoterpène utilisé pour l'étalonnage	Rapport E/N
PTR 1	m/z 137	3-carène	130
PTR 2	m/z 81 + m/z 137	3-carène	100
PTR 3	m/z 137	α -pinène	128 - 129
PTR 4	m/z 137	3-carène	129
PTR 5	m/z 137	3-carène	130

Materić et al. [265] ont montré la dépendance de la production des ions et de la fragmentation, en fonction du rapport E/N. Dans notre cas, si l'on s'intéresse aux rapports définis pour nos instruments (100 et 130 Td), on constate que les intensités varient d'un E/N à l'autre pour un même monoterpène (le limonène par exemple), mais également que les intensités varient pour un même E/N, selon les composés. Les intensités ne sont cependant pas toujours en accord avec nos mesures, car une forte dépendance instrumentale est à prendre en compte (modèles différents, paramètres de « *drift* » différents,...). Il est néanmoins à noter qu'une tendance à une diminution de l'intensité du limonène au m/z 137 semble apparaître lorsque le rapport E/N de 130 Td est choisi.

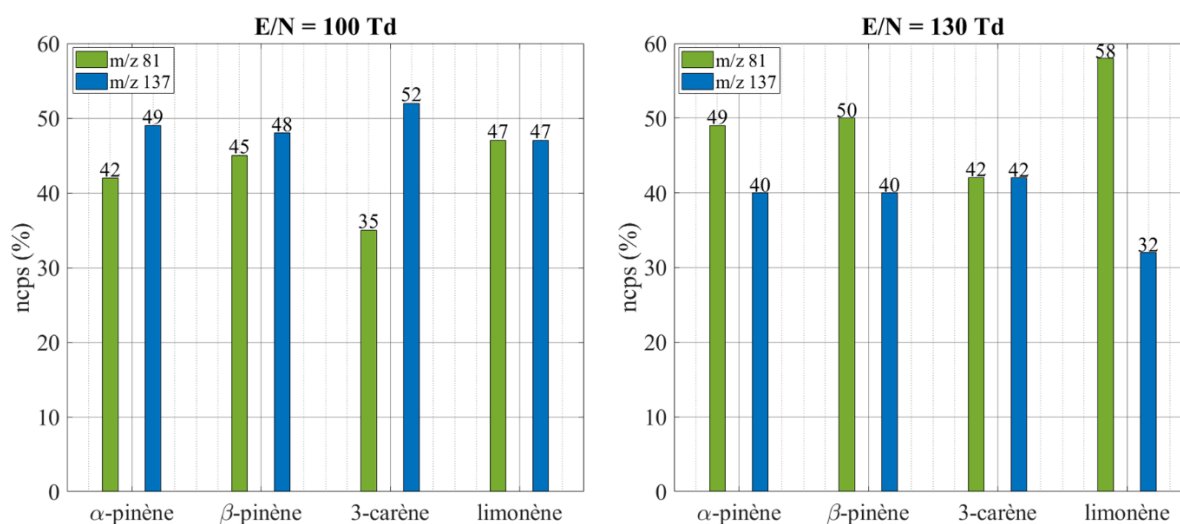


Figure V-16 : Intensité du signal en pourcentage aux m/z 81 et m/z 137 pour les rapports E/N de 100 Td (à gauche) et 130 Td (à droite) tiré des résultats de Materić et al. [265]

Intéressons-nous maintenant à l'isoprène présenté dans la Figure V-14. La dispersion des PTRs est plus faible que pour les monoterpènes (7,71 %). En ce qui concerne les GCs, le GC 4 et le tube Tenax 1 ont montré des écarts importants (38,5 % et 33,2 %). Grâce à l'injection de la bouteille NPL contenant de l'isoprène ($1,13 \pm 0,06 \text{ ppb}$), on constate que le tube Tenax

1 a probablement eu un souci d'étalonnage de son système. Cependant, il semblerait qu'un autre problème impacte le GC 4, car sa concentration est encore plus éloignée de la cible après l'étalonnage par NPL. Si l'on considère cette valeur comme aberrante, on réduit considérablement l'écart-type des GCs : 2,48 %.

Spéciation des monoterpènes par GC

L'un des avantages des GCs comparativement aux PTRs est leur capacité à différencier les terpènes mesurés. Le chromatogramme FID des quatre monoterpènes injectés dans la chambre est présenté dans la Figure V-17. Les résolutions entre les pics ont été calculées et sont toutes supérieures à 1 : $Rs_{\alpha\text{-pinène}/\beta\text{-pinène}} = 3,2$, $Rs_{\beta\text{-pinène}/3\text{-carène}} = 2,2$ et $Rs_{3\text{-carène}/\text{limonène}} = 1,2$.

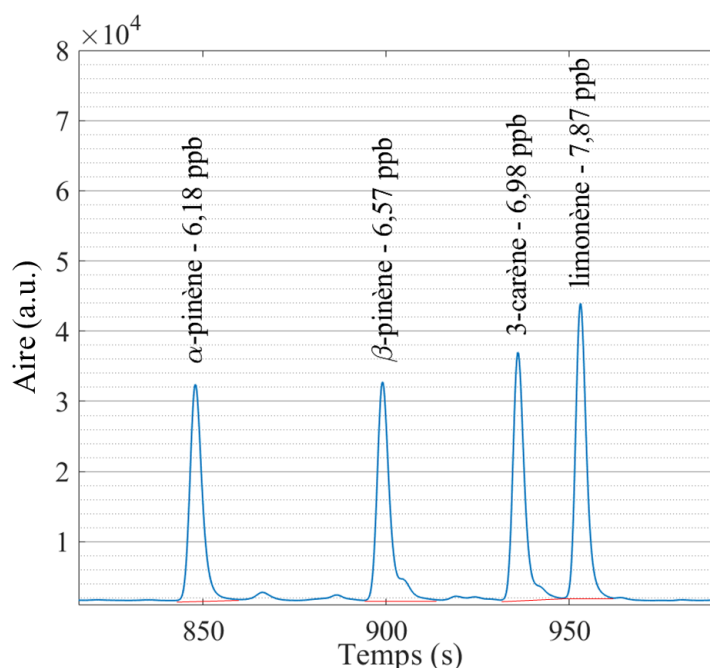


Figure V-17 : Chromatogramme FID des quatre monoterpènes injectés dans la chambre

La Figure V-18 montre les concentrations des quatre monoterpènes quantifiés par les GCs. Le Tableau V-8, présente les écarts aux valeurs attendues. Malgré le fait que la somme des MT de tous les GCs soit dans la zone d'incertitude de la concentration attendue, lorsque l'on s'intéresse aux composés individuellement, on remarque une disparité plus importante. Globalement, les instruments ont eu tendance à légèrement sous-évaluer le β -pinène et le 3-carène et à surévaluer le limonène. Les écarts à la valeur attendue de l' α -pinène sont comprises entre 1,31 % et 27,3 %. Pour le 3-carène, les écarts sont tous inférieurs à 20 % et les GCs ont leurs résultats réunis à plus ou moins 7,1 %.

Concernant le tube Tenax 1 avec analyse en laboratoire, celui-ci a également tendance à sous-évaluer la concentration des quatre MT. Cependant, lors de l'injection de la bouteille NPL (graphique du 3-carène), contrairement aux autres instruments, celui-ci a mesuré une concentration supérieure à celle attendue. Cela ne peut être dû à une erreur d'étalonnage, qui entrainerait une diminution encore plus importante de la concentration en MT. Le problème pourrait cependant venir du temps écoulé entre l'échantillonnage et l'analyse qui peut générer des modifications chimiques des composés lors du transport.

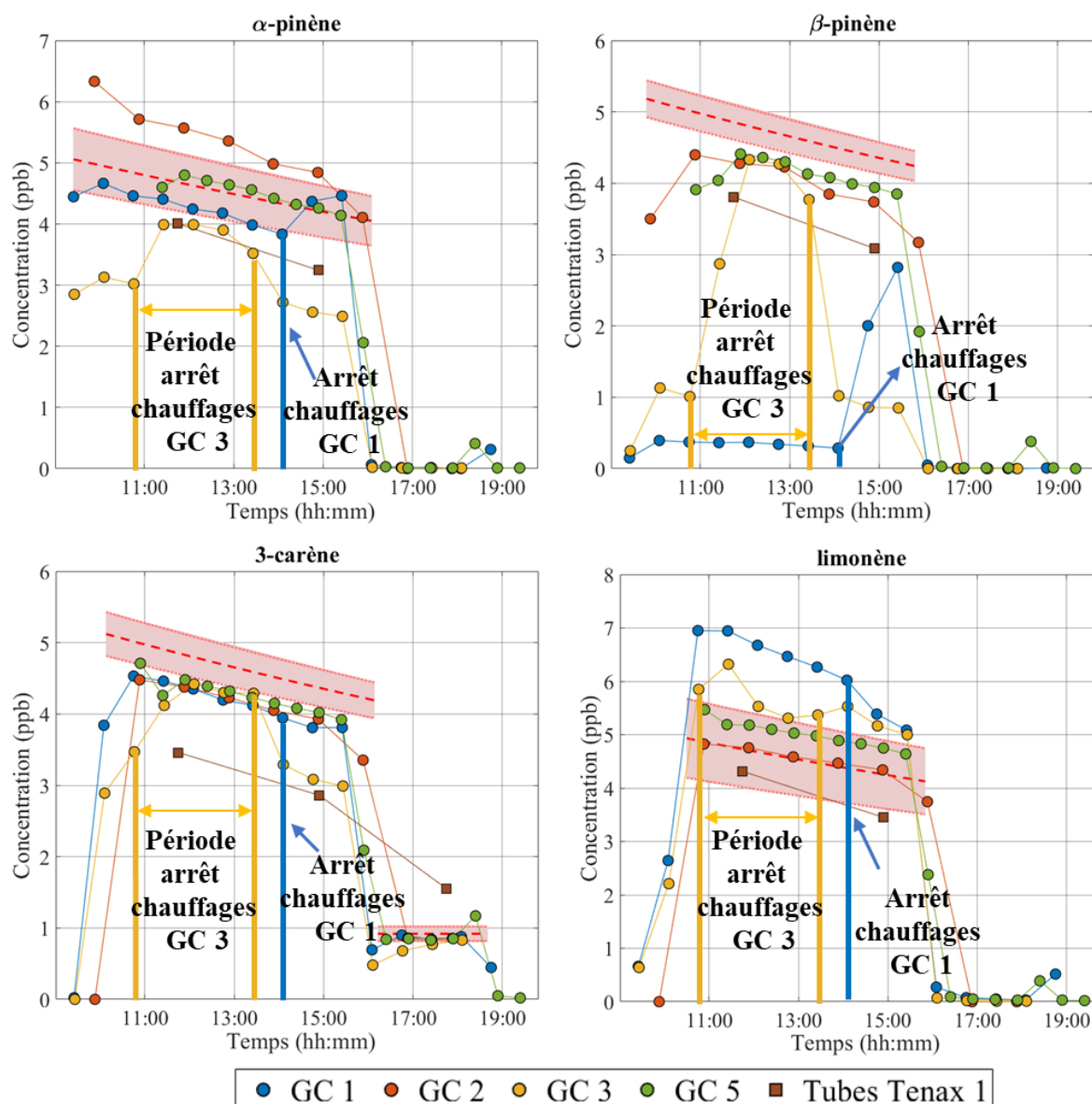


Figure V-18 : Variations de concentrations des 4 monoterpènes injectés dans la chambre. Les traits en jaunes correspondent à l'arrêt et au rallumage du système de chauffage du GC 3 et le trait en bleu correspond à l'arrêt du système de chauffage du GC 1.

Tableau V-8 : Ecart aux valeurs attendues des 4 monoterpènes

	Ecart à la valeur attendue			
	α -pinène	β -pinène	3-carène	limonène
GC 1	5,18 %	80,9 %	10,4 %	38,1 %
GC 2	17,2 %	12,1 %	8,6 %	1,4 %
GC 3	27,3 %	50,0 %	19,4 %	20,9 %
GC 5	1,31 %	11,3 %	8,5 %	9,4 %
Tube Tenax 1	19,4 %	25,2 %	31,2 %	14,3 %

Durant la campagne, des problèmes de détection du β -pinène ont été observés pour deux instruments, les GCs 1 et 3. En effet, leurs écarts à la concentration cible sont de 80,9 % et 50,0 %. Ces deux systèmes ont la même particularité, qui est le chauffage de la ligne

d'échantillonnage inox à 130 °C, et le chauffage des vannes dans le système d'étalonnage interne à 200 °C. Ce paramètre, fait pour améliorer la détection des composés semi-volatils ($T_{\text{ébullition}} \leq 290$ °C), semble impacter grandement la mesure de certains MT. En effet, lorsque l'on coupe ces chauffages pour le GC 3 (Figure V-18), le signal du β -pinène augmente immédiatement pour progressivement retrouver des niveaux de concentration plus proches de ceux attendus. Ensuite, lorsque les chauffages sont remis en fonctionnement, la concentration chute de nouveau. C'est également le cas pour le GC 1. Dans la Figure V-19 sont présentées les concentrations de tous les monoterpènes détectés avec ce GC. Cette figure montre que lorsque l'on coupe le chauffage de la ligne d'échantillonnage et des vannes du système d'étalonnage interne, les profils des MT changent. Il est également à noter que contrairement aux GCs 2 et 5, le GC 1 a détecté une quantité non négligeable de camphène, alors qu'il n'a pas été injecté dans la chambre. En conséquence, lorsque l'on coupe les chauffages, l' α -pinène et le β -pinène augmentent, le camphène et le limonène diminuent, et le 3-carène se stabilise (c'est-à-dire augmente sensiblement, compte tenu de la dilution de la chambre).

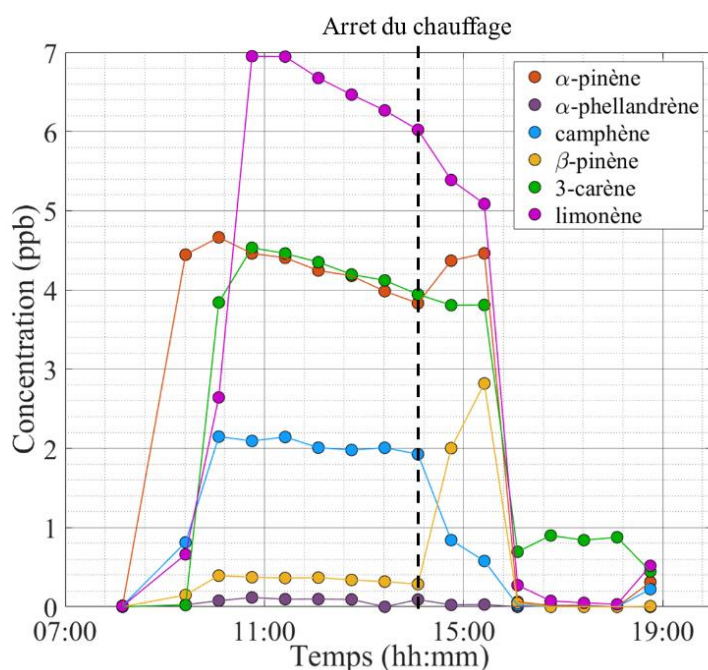
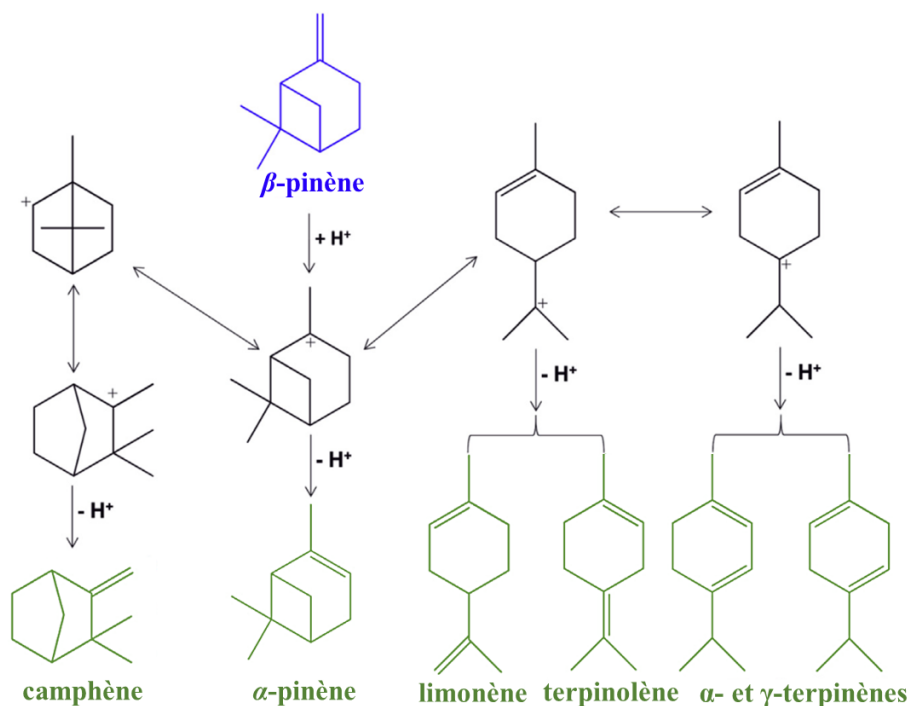


Figure V-19 : Concentrations des terpènes mesurés avec le GC 1. La ligne en pointillés correspond à l'arrêt du chauffage de la ligne d'échantillonnage et des vannes du système d'étalonnage interne.

Cela montre donc qu'une isomérisation et/ou une destruction des MT peuvent avoir lieu dans l'instrument, selon sa configuration. Certaines études ont montré que l' α -pinène et le β -pinène peuvent, dans certaines conditions catalytiques (principalement acides), s'isomériser en camphène, limonène, myrcène, β -phellandrène, terpinolène et α - et γ -terpinènes [266–268]. Selon les catalyseurs utilisés, les rendements d'isomérisation peuvent différer. La Figure V-20, présente le schéma réactionnel de l'isomérisation du β -pinène issu de l'étude de Ma et al. [267]. Dans notre cas, la température des lignes chauffées en inox ainsi que celle des vannes dans l'analyseur pourraient agir comme catalyseur et semblent privilégier la formation du camphène et du limonène.

Figure V-20 : Schéma réactionnel de l'isomérisation du β -pinène [267]

Dans le but de se rapprocher des conditions d'analyses de la campagne ACROSS, il a été décidé de maintenir les chauffages sur l'un des instruments de l'inter-comparaison, à savoir le GC 1.

Etalonnage BTEX

Une injection de BTEX a été réalisée via le mélangeur, avec l'air provenant de la chambre toujours connecté au dispositif, et une humidité relative de 40%. Le Tableau V-9 montre les concentrations en BTEX attendues pour un débit de bouteille réglé à 33 mL.min⁻¹.

Tableau V-9 : Concentrations des BTEX dans la bouteille et concentrations attendues après dilution

	Concentration bouteille (ppm)	Concentration attendue (ppb)
benzène	1,04 ± 0,05	1,84 ± 0,12
toluène	1,04 ± 0,05	1,84 ± 0,12
éthylbenzène	1,00 ± 0,05	1,77 ± 0,11
m&p-xylènes	2,02 ± 0,10	3,57 ± 0,32
o-xylène	1,01 ± 0,05	1,78 ± 0,11

La Figure V-21 montre les résultats des concentrations en BTEX mesurées par les GCs. La bouteille de BTEX a été injectée de 13 h 15 à 16 h 00. Des concentrations ont également été mesurées de 16 h 15 à 18 h 30. Il s'agit de l'injection de la bouteille NPL qui contient du benzène, du toluène et du *m*-xylène.

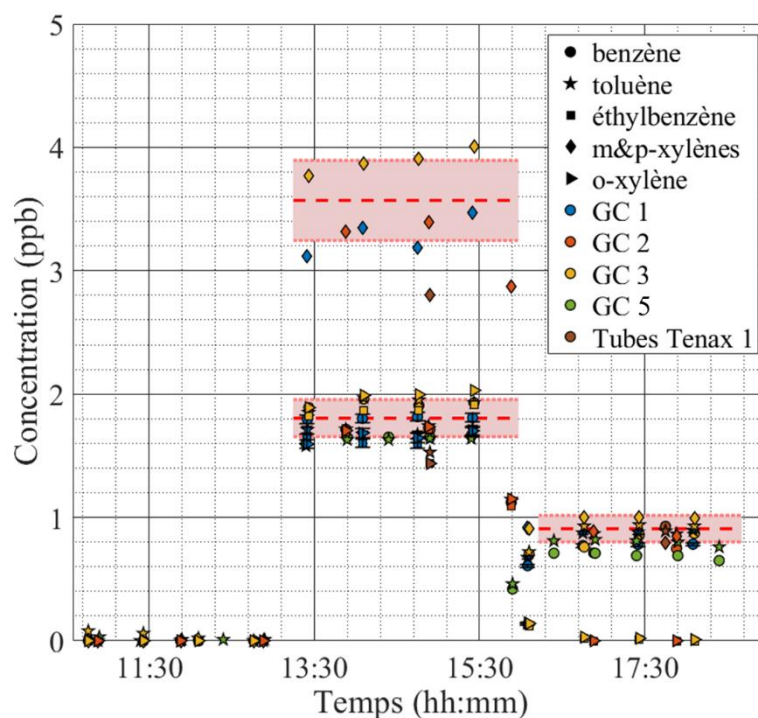


Figure V-21 : Concentrations en BTEX mesurées par les GCs. De 13 h 15 à 16 h 00 injection de la bouteille BTEX, de 16 h 15 à 18 h 30 injection de la bouteille NPL (contenant du benzène, du toluène et du *m*-xylène).

Pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et l'*o*-xylène, les résultats sont regroupés autour de la concentration attendue avec un écart de $\pm 15\%$. Pour *m&p*-xylènes en revanche, les concentrations semblent plus dispersées, ce qui n'est pas le cas lorsque le *m*-xylène est injecté seul avec la bouteille NPL.

Afin de pouvoir prendre en compte les mesures PTR, les C8 aromatiques (éthylbenzène, *m&p*-xylènes et *o*-xylène) ont été additionnés. Leurs concentrations, ainsi que celles du benzène et du toluène, mesurées par les GCs et les PTRs sont présentées en Figure V-22. Le Tableau V-10 présente les écarts aux concentrations cibles des bouteilles de BTEX et de NPL injectées dans le manifold.

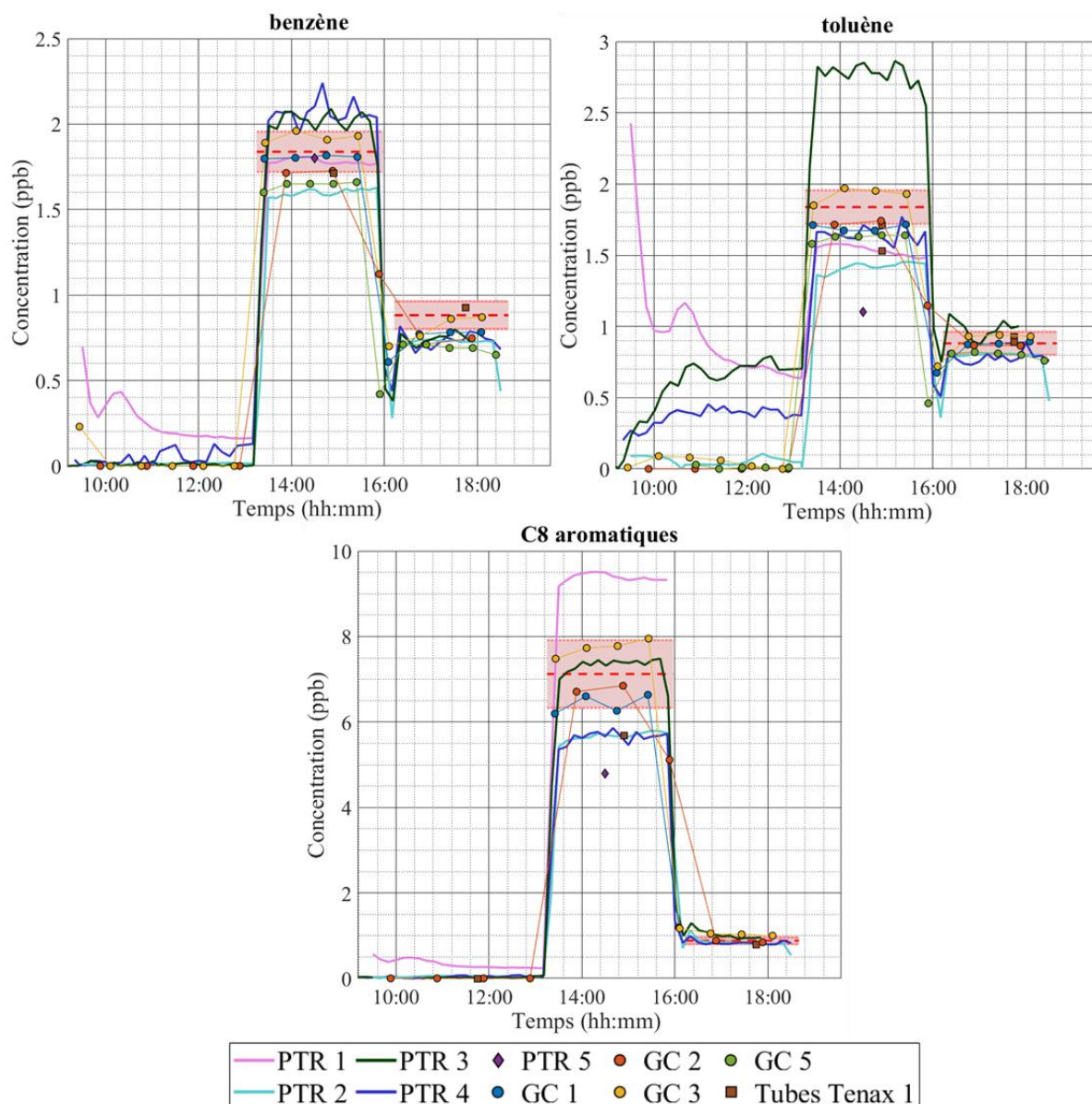


Figure V-22 : Concentrations en benzène, toluène et C8 aromatiques mesurées par les PTRs et les GCs

Tableau V-10 : Ecart aux valeurs attendues du benzène, toluène et des C8 aromatiques lors des injections des cylindres BTEX et NPL

	Ecart à la valeur attendue					
	benzène		toluène		C8	
	BTEX	NPL	BTEX	NPL	BTEX	NPL
GC 1	1,17 %	11,4 %	6,62 %	0,26 %	6,83 %	4,28 %
GC 2	6,09 %	15,2 %	5,23 %	1,87 %	3,84 %	4,23 %
GC 3	2,84 %	2,45 %	0,66 %	6,63 %	9,03 %	16,8 %
GC 5	9,68 %	19,5 %	10,8 %	6,98 %	-	-
Tube Tenax 1	6,94 %	5,18 %	16,8 %	0,82 %	20,3 %	10,3 %
PTR 1	2,99 %	-	16,7 %	-	31,9 %	-
PTR 2	12,9 %	17,2 %	22,7 %	9,11 %	20,1 %	6,03 %
PTR 3	10,1 %	15,3 %	51,7 %	11,7 %	3,50 %	16,7 %
PTR 4	12,4 %	16,4 %	10,5 %	11,2 %	20,7 %	6,53 %
PTR 5	2,06 %	-	40,1 %	-	32,6 %	-

Les GCs ont mesuré des concentrations très proches des valeurs cibles lors de l'injection de la bouteille de BTEX avec des écarts inférieurs ou égaux à 10 %. Pour l'injection de la bouteille de NPL, une disparité légèrement plus importante a été observée avec des écarts compris entre 0,26 % et 20,3 %, ce qui reste globalement acceptable.

Les PTRs ont montré de faibles écarts lors de la mesure du benzène (2,06 % - 12,9 %). Cependant pour le toluène et les C8 aromatiques, certains PTRs ont mesurés des concentrations éloignées de la cible. C'est le cas des PTRs 2, 3 et 5, qui ont eu des écarts compris entre 22,7 % et 51,7 % pour la mesure du toluène. Aussi, tous les PTRs, excepté le PTR 3, ont eu des difficultés à mesurer les concentrations en C8 aromatiques (écarts supérieurs à 20 %). Il a été montré dans la littérature que les monoterpènes peuvent légèrement contribuer au m/z 93 [265,269,270] (utilisé pour quantifier le toluène), en particulier lorsque les rapports E/N sont de 130 Td. Cela pourrait expliquer pourquoi les PTRs 1, 3 et 4 détectent des concentrations entre 0,25 et 1 ppb alors que les BTEX n'ont pas encore été injectés (entre 10 h 00 et 13 h 00 sur la Figure V-22). La surévaluation du toluène par le PTR 4 lors de l'injection des BTEX pourrait également être causée par la contribution des monoterpènes de la chambre. La raison pour laquelle les PTRs 1 et 3 ne semblent plus impactés à partir de 13 h 15 demeure encore inconnue. Contrairement aux autres instruments, le PTR 2 soustrait la contribution des monoterpènes aux m/z 79 et 93. Or, celui-ci semble sous-évaluer leurs concentrations lors de l'injection des BTEX. La fragmentation de l'éthylbenzène est également une contribution potentielle de la masse m/z 79 [257]. En effet, selon le rapport E/N, l'éthylbenzène peut produire entre 2 % [271] ($E/N = 106$ Td) et 20 % ($E/N = 120$ Td) [272] d'ions à cette masse. Si l'on ajoute une contribution de 20 % de l'éthylbenzène à la concentration en benzène attendue, on obtient 2,19 ppb. Cela pourrait concorder avec les signaux des PTRs 3 et 4 ($E/N = 130$ Td).

La mesure des C8 aromatiques par PTR, à l'instar de celle du *m&p*-xylènes en GC, est beaucoup plus dispersée. Une différence de réponse entre l'éthylbenzène, et les xylènes pourrait être une hypothèse à explorer.

Bien que difficile à identifier nettement, il est donc possible que les PTRs soient, dans certains cas, impactés par les monoterpènes pour la mesure du toluène.

V.4.2 Impact de l'humidité sur les mesures

L'impact de la variation de l'humidité a été étudié en injectant dans la chambre les cinq terpènes étudiés précédemment. L'humidité relative (HR) a été augmentée progressivement de 0 à 42 % en faisant varier le débit d'eau injecté dans le système (comme décrit dans la section V.2.2). La Figure V-23 montre l'évolution des concentrations en monoterpènes et en isoprène lorsque l'humidité relative augmente.

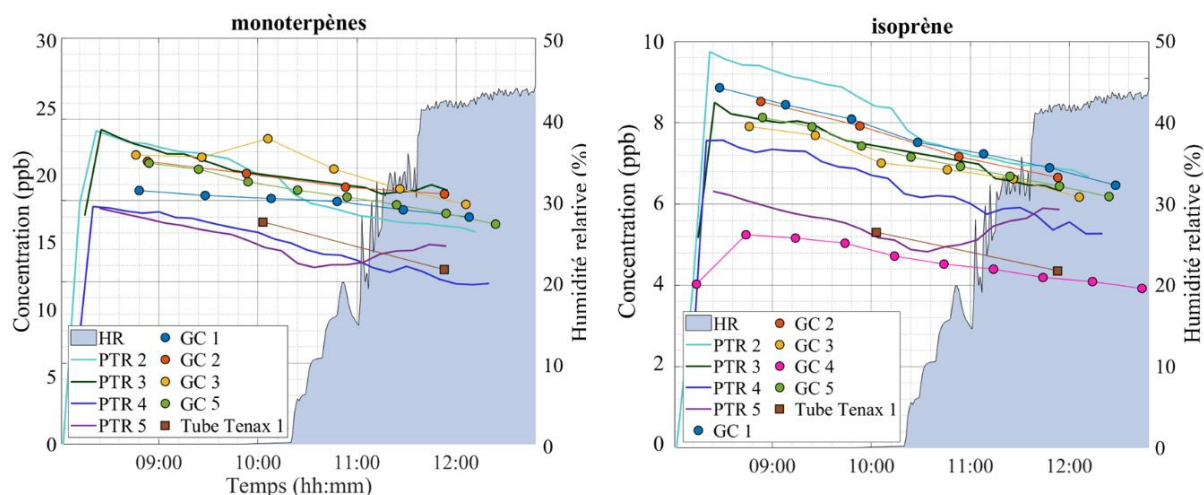


Figure V-23 : Evolution de la concentration de la somme des monoterpènes et de l'isoprène lorsque l'humidité relative augmente de 0 % à 42 %.

De manière globale, l'augmentation de l'humidité relative ne semble pas avoir d'effet significatif sur la mesure des GCs.

Les PTRs en revanche, sont des instruments dépendant de l'humidité ambiante. L'augmentation de l'humidité peut entraîner l'accroissement de la formation de « cluster » d'eau $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ au détriment des ions hydronium [257]. Il a également été montré que l'humidité pouvait avoir un impact sur le signal des terpènes. Ces composés ont une grande affinité protonique qui peut entraîner un transfert direct de protons avec l'ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ en plus de l'ion H_3O^+ . Cela peut donc générer une légère augmentation du signal en fonction de l'augmentation de l'HR [273]. Il est donc recommandé d'étalonner à différentes humidités pour limiter les erreurs [154]. Cependant, l'humidité semble avoir peu d'effet pour la majorité des PTRs dans ce cas. En effet, les PTRs 3 et 4 ont seulement une légère variation du signal aux alentours de 30 % d'HR qui peut être induite par la modification rapide des conditions dans le dispositif expérimental. Pour le PTR 2, un épaulement est observé dès la génération d'HR. Ce système n'étant pas optimisé pour la mesure sous conditions sèches, les concentrations mesurées à partir de l'injection de l'humidité sont celles qui sont considérées comme fiables. Dans le cas du PTR 5 en revanche, un effet net est observé lors de l'augmentation de l'HR. En analysant le signal de l'ion $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ (m/z 21), une diminution est observée, laissant penser à une augmentation de la formation des clusters d'eau ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$) dans le réacteur. Il est malgré tout peu probable que cela soit responsable d'une telle augmentation du signal, d'autant plus que celui-ci est également observé pour la mesure de l'isoprène. Le paramétrage de l'instrument semble donc être une explication plausible de cette sensibilité à l'humidité.

Similairement à l'impact du chauffage des lignes et des vannes d'échantillonnage GC, et bien que l'humidité n'ait pas d'impact sur la mesure de la somme des monoterpènes, celle-ci peut influencer sur celle de certains MT (Figure V-24). Cela laisse de nouveau penser à une isomérisation intrinsèque aux instruments.

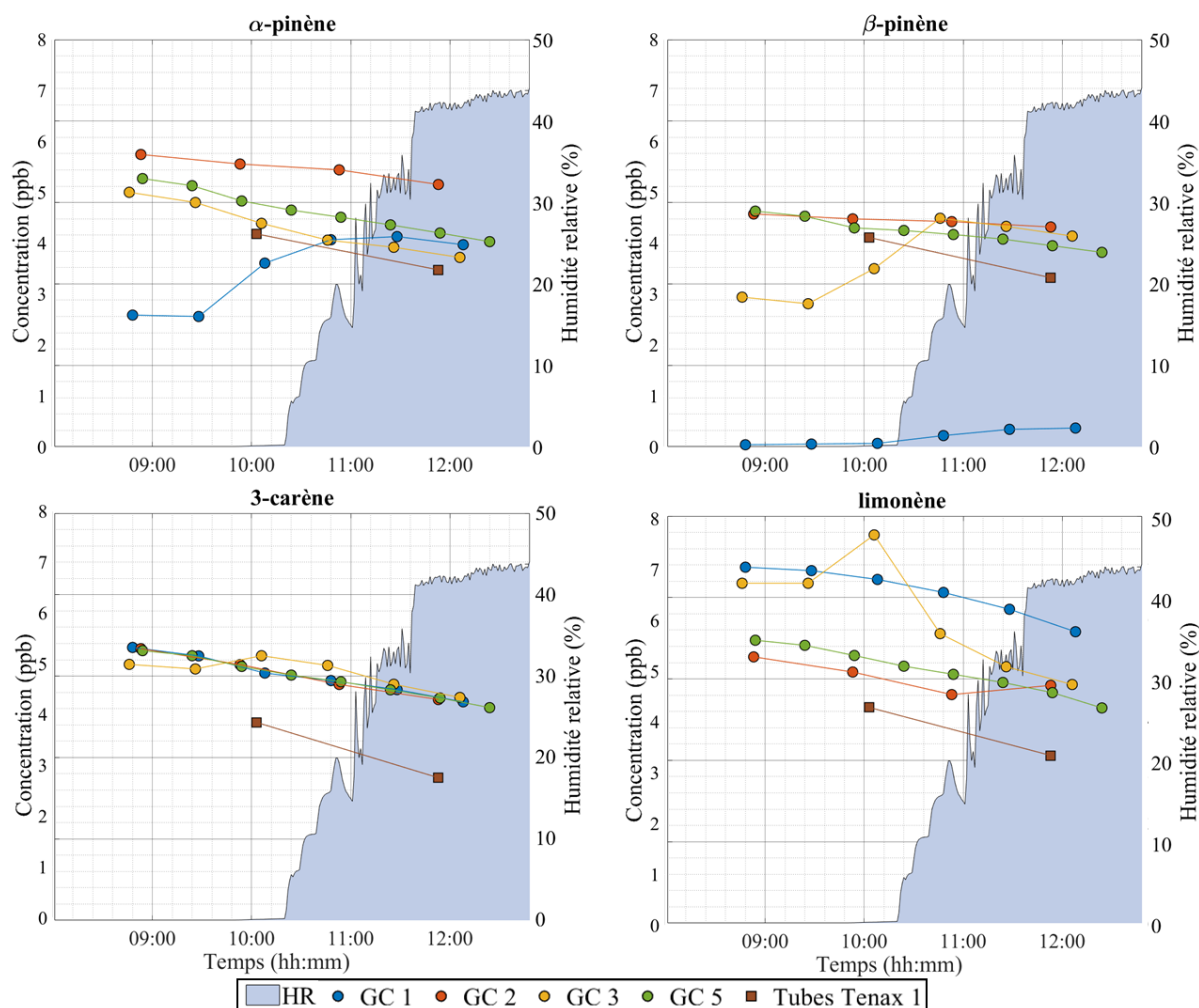


Figure V-24 : Evolution de la concentration de chacun des monoterpènes lorsque l'humidité relative augmente de 0 % à 42 %.

L'effet n'est en revanche pas observé pour tous les GCs. Le GC 5 est le moins impacté par l'humidité, avec une pente décroissante et relativement linéaire et ce, peu importe le monoterpène. Le GC 2 semble très légèrement affecté pour la mesure du β -pinène et du limonène où la pente décroît plus lentement pour l'un et augmente pour l'autre. On observe pour le GC 3 un effet net en fonction de l'augmentation de l'HR pour le β -pinène et le 3-carène. Le GC 1 est le plus impacté. Tout d'abord la pente du limonène ne semble pas décroître linéairement. Ensuite, le β -pinène augmente sensiblement en fonction de l'HR. Enfin, le profil de l' α -pinène est également nettement influencé par l'augmentation de l'humidité.

La cause de ces écarts d'effet de l'HR sur les GCs pourrait être due au matériau de la ligne d'échantillonnage. La différence majeure entre le GC 5 et les trois autres est qu'il est composé d'une ligne d'échantillonnage en PTFE à température ambiante. Les GCs 1, 2 et 3 sont quant à eux équipés d'une ligne d'échantillonnage en inox, et celle du GC 1 est, de surcroît, chauffée à 130 °C. L'inox peut donc avoir un effet catalysant sur l'isomérisation de certains monoterpènes lorsque l'air est sec. L'augmentation de l'humidité relative aurait tendance à désactiver le matériau et permet donc d'améliorer la détection en se rapprochant des concentrations attendues.

Cependant, le chauffage des lignes d'échantillonnage et l'influence de l'humidité ne permettent pas d'expliquer les écarts observés entre les PTRs et les GCs pendant la campagne ACROSS sur le site de Rambouillet.

V.4.3 Impact de l'ozone sur les mesures

Pour étudier l'impact que pourrait avoir l'ozone ambiant sur les mesures, celui-ci a été injecté par le mélangeur à 40 et 100 ppb. Il est bien connu que l'ozone est un oxydant des monoterpènes [274] (Tableau V-11) et il a été montré que ceux-ci peuvent réagir dans les tubes d'adsorbants hors ligne [203]. En revanche, la question d'une réaction de ces composés avec l'ozone lors de l'échantillonnage des MT avec analyse par GC en ligne se pose. En injectant l'ozone dans le mélangeur et non dans la chambre, et compte tenu du temps de résidence dans le dispositif (7,6 s), les réactions d'ozonolyse sont limitées. Si un effet est observé, il est donc produit dans l'instrument. Les concentrations mesurées par les différents instruments, lorsque 40 ppb puis 100 ppb d'ozone sont injectés, sont présentées dans la Figure V-25.

Tableau V-11 : Constantes de vitesse de réaction des monoterpènes avec l'ozone

Constantes de vitesse de réaction avec l'O ₃ (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹) [79]	
α-pinène	9,6.10 ⁻¹⁷
β-pinène	1,9.10 ⁻¹⁷
3-carène	4,9.10 ⁻¹⁷
limonène	2,2.10 ⁻¹⁶

Nous constatons tout d'abord qu'aucun effet n'apparaît sur l'isoprène pour les deux concentrations en ozone, que ce soit pour les PTRs ou les GCs.

Pour les monoterpènes par contre, si les PTRs ne sont pas impactés car ces instruments n'ont pas d'étape de prétraitement avant l'analyse, un décrochement est parfois observé sur les mesures des GCs. Il est à noter qu'un léger décrochement est systématiquement observé lors de la première injection d'ozone, peu importe l'analyseur (PTR ou GC). Cela est dû à une légère dilution lors de l'ajout de l'ozone avec 0,5 L.min⁻¹ de N₂ (voir section V.2.2). La Figure V-26 montre l'évolution de la concentration théorique (calculée à l'aide de Équation V-7) et expérimentale du limonène avec une injection de 0,5 L.min⁻¹ de N₂ seul. Un décrochement est bel et bien observé et a pu être quantifié à 4 %.

Pour les GCs 1 et 3, un décrochement apparaît dès la première injection d'ozone, laissant penser qu'une réaction se produit dès 40 ppb. Lorsque 100 ppb d'ozone sont injectés, il semble que tous les GCs sont impactés de façon plus ou moins significative.

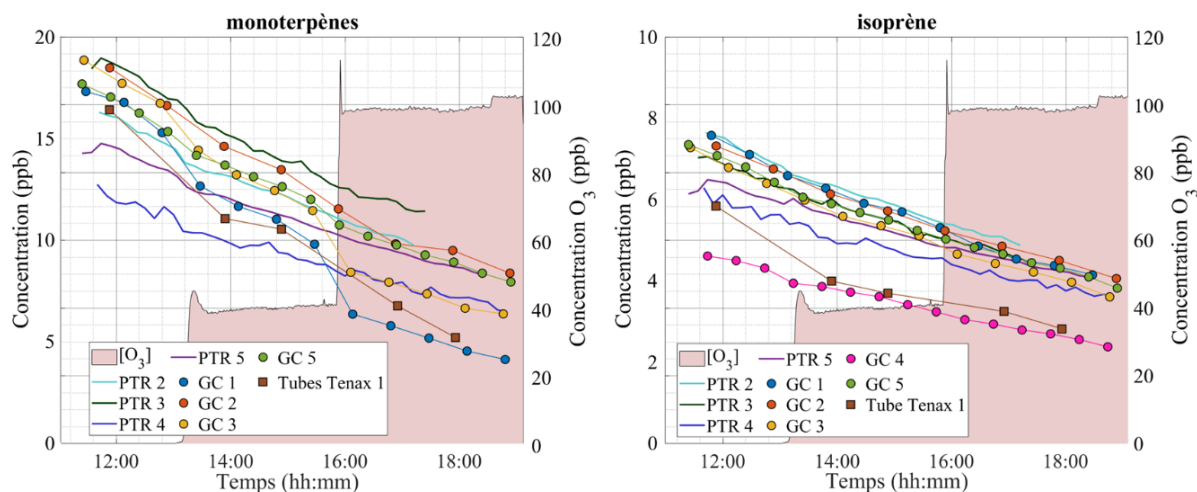


Figure V-25 : Evolution de la concentration en monoterpènes et en isoprène lorsque 40 ppb puis 100 ppb sont injectés dans le dispositif expérimental

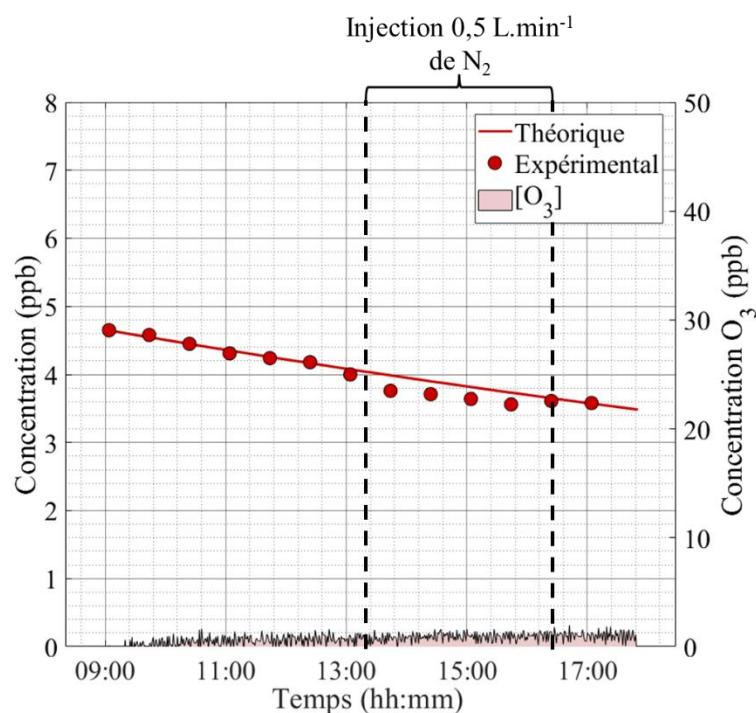


Figure V-26 : Evolution de la concentration théorique et expérimentale du limonène avec une injection de 0,5 L.min⁻¹ de N₂ sans génération d'ozone

La Figure V-27 permet de constater si un effet de l'ozone apparait selon la réactivité des monoterpènes avec 40 ppb d'ozone. Dans la partie supérieure de chaque graphique sont affichées les concentrations déterminées théoriquement selon la dilution dans la chambre de simulation atmosphérique (en prenant en compte l'offset de 4 % lors de l'injection de N₂) et les concentrations mesurées expérimentalement par chaque GC. Dans la partie inférieure sont présentés les écarts relatifs en pourcent calculés entre la valeur théorique et expérimentale.

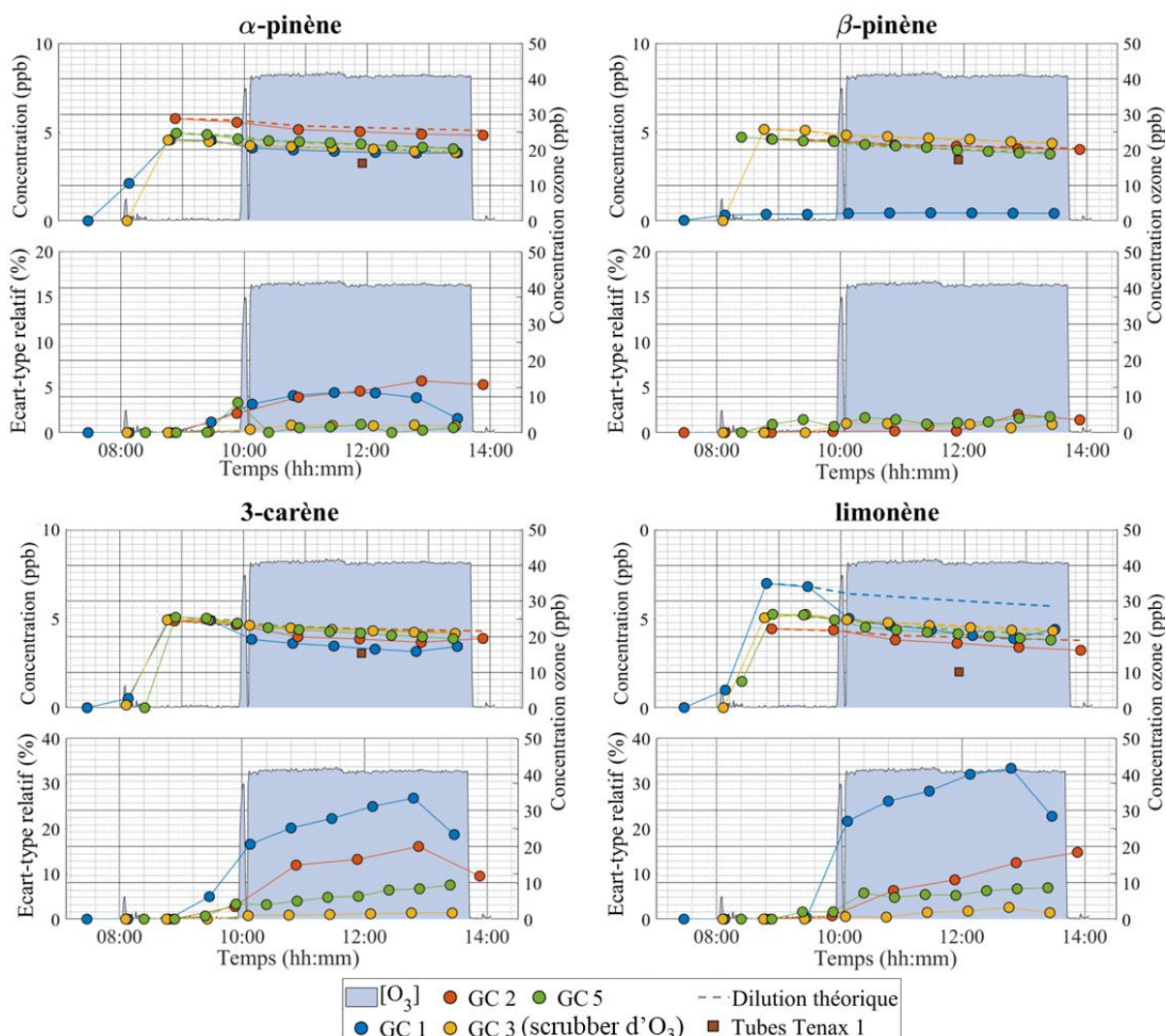


Figure V-27 : Séries temporelles des concentrations expérimentales et théoriques des monoterpènes et écart-type relatif qui en résulte à 40 ppb d'ozone

Deux phénomènes distincts apparaissent. D'une part, si l'on se concentre sur un GC spécifique, par exemple le GC 1, l'impact dépend de la réactivité du monoterpène. Le β -pinène est le composé le moins réactif avec moins de 3 % d'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour l' α -pinène, un très léger effet d'environ 5 % est observé. Hellén et al. [145] ont obtenu les mêmes résultats sur ces deux composés avec une injection de 40 ppb d'ozone. Les deux monoterpènes les plus impactés par l'injection d'ozone sont le 3-carène et le limonène avec un écart compris entre 30 et 40 %. En comparant avec les constantes de vitesse de réaction de ces monoterpènes avec l'ozone (Tableau V-11), les résultats du β -pinène et du limonène sont cohérents. Il s'agit en effet des deux composés présentant respectivement la réactivité la plus faible et la plus forte avec l' O_3 . En revanche, les résultats observés pour l' α -pinène et le 3-carène ne suivent pas cette logique. D'après l'IUPAC [79], l' α -pinène est le plus réactif des deux. Helmig [263] a montré que l'ozone a un impact non négligeable sur la mesure des monoterpènes avec un échantillonnage par tube Tenax ou Carbopack B et une mesure hors-ligne. Dans cette revue, il a mis en évidence que similairement à notre résultat, le limonène et le 3-carène sont les composés les plus sensibles lorsqu'ils sont adsorbés à une surface. La réactivité du monoterpène pourrait donc dépendre

d'une combinaison entre sa réactivité avec l'ozone et des phénomènes de réactions hétérogènes en surface. Larsen et al. [208] sont arrivés à cette même conclusion lors d'une campagne d'inter-comparaison des terpènes par TD-GC hors-ligne. D'après leurs observations, les pièges en phase carbone étaient moins impactés que les pièges de type Tenax. Il semblerait en effet que le tube Tenax 1 sous-évalue la concentration en limonène lorsqu'une concentration en ozone égale à 40 ppb est injectée.

D'autre part, si l'on compare les GCs entre eux, les effets diffèrent de façon significative. La réactivité des monoterpènes pourrait donc dépendre d'un paramètre propre à l'instrument tel que la condition du piège, le matériau de la ligne d'échantillonnage et le temps d'échantillonnage. Le Tableau V-12 montre les différentes conditions d'échantillonnage des GCs. Chaque instrument a une spécificité qui pourrait potentiellement expliquer sa sensibilité à l'ozone. Le GC 1 est l'appareil le plus impacté, et est le seul à avoir une ligne d'échantillonnage en inox chauffée à 130 °C. Il se pourrait donc que la température de la ligne soit en partie responsable de cette sensibilité. Or, il a été montré que l'inox chauffé entre 120 °C et 150 °C pouvait agir comme destructeur d'ozone [275]. Cependant l'efficacité diminue en fonction du temps. Il est donc possible qu'un tube inox chauffé amplifie le phénomène réactionnel lorsque que celui-ci n'est plus efficace pour détruire l'ozone.

Pour les GCs 2 et 5, les différences majeures proviennent du matériau de la ligne et du temps d'échantillonnage. Il est donc possible que plus ce temps d'échantillonnage est long, plus les réactions entre l'ozone et les terpènes piégés se produisent. Dans une étude de Mermet et al. [147] en revanche, un TD-GC en ligne était équipé d'un piège Carbopack B à température ambiante avec un temps d'échantillonnage d'une heure. Dans leur cas, de très faibles effets (< 10 %) ont été observés sous 50 ppb d'ozone pour les composés étudiés ici. Ces observations se rapprochent des résultats obtenus avec le GC 5. Il est donc possible que le matériau de la ligne joue un rôle plus important que le temps d'échantillonnage.

Enfin, le GC 3 a été équipé d'un « scrubber » d'ozone en amont de sa ligne d'échantillonnage. Il s'agit d'un tube en cuivre enduit de iodure de potassium [263]. D'après les résultats de la Figure V-27, ce « scrubber » est efficace pour assurer une analyse fiable des monoterpènes sans effet notable de l'ozone.

Tableau V-12 : Conditions d'échantillonnage des différents GCs

	Piège	Ligne d'échantillonnage	Température de la ligne	Temps d'échantillonnage
GC 1	Carbopack B et C (T _{ambiante} - 380 °C)	2 m Tube PFA 1/8" + 1 m tube inox 1/8"	130 °C	30 min
GC 2	Carbopack B et C (T _{ambiante} - 380 °C)	2 m Tube PFA 1/8" + 1 m tube inox 1/8"	T _{ambiante}	30 min
GC 3	Carbopack B et C (T _{ambiante} - 380 °C)	Scrubber d'ozone (KI) + 2 m Tube PFA 1/8" + 1 m tube inox 1/8"	T _{ambiante}	30 min
GC 5	Carbopack B et C (T _{ambiante} - 380 °C)	2 m Tube PFA 1/8"	T _{ambiante}	10 min
Tube Tenax 1	Tenax (T _{ambiante} - 250 °C)	2 m Tube PFA 1/8"	T _{ambiante}	60 min

D'après ces résultats, pour limiter l'impact de l'ozone sur les mesures en ligne des GC, l'ajout d'un « scrubber » d'ozone est nécessaire dans la mesure du possible. Sinon, une ligne d'échantillonnage en Téflon semble être la plus adaptée pour limiter la réactivité de certains terpènes. Pour tenter de mieux caractériser l'effet de la température des lignes et leurs matériaux une étude complémentaire a été débutée et sera présentée dans le Chapitre VI.

V.4.4 Effet des interférents

Trois cylindres contenant chacun 5,8 ppm de 2-méthyl-3-buten-2-ol (MBO), 1,0 ppm de linalol et 0,5 ppm d' α -terpinéol ont été préparés dans le cadre de cette campagne d'inter-comparaison. Leur but est de vérifier si ces composés peuvent interférer avec les mesures PTR des monoterpènes, au m/z 137 [260], et de l'isoprène, au m/z 69 [259]. La Figure V-28 montre l'évolution des concentrations en monoterpènes et en isoprène avec des injections de MBO, de linalol et d' α -terpinéol.

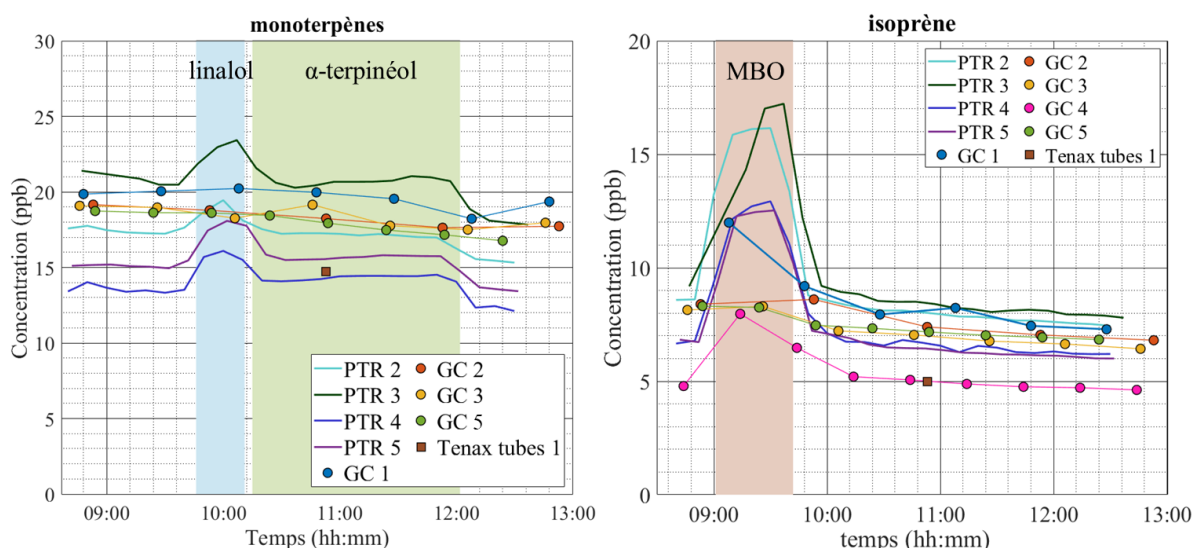


Figure V-28 : Evolution des concentrations en monoterpènes et en isoprène lors de l'injection de cylindre de MBO, linalol et α -terpinéol

Il est à noter que les cylindres préparés au laboratoire ne sont pas aussi précis qu'une bouteille certifiée, mais permettent une estimation correcte de l'interférence. Les concentrations sont d'environ 6,2 ppb pour le MBO, 5,9 ppb pour le linalol et 2,9 ppb pour l' α -terpinéol.

D'après la figure, des interférences des trois composés sont observées pour tous les PTRs. Ceci s'explique par le fait que, portant tous une fonction alcool (OH), une molécule d'eau est facilement perdue lors de la protonation.

Dans le Tableau V-13 sont présentées les concentrations des interférents mesurées par les PTRs et le pourcentage d'interférence. Ce dernier correspond au rapport entre la concentration mesurée sur la concentration injectée. Il donne une indication sur le taux d'interférence aux m/z des monoterpènes et de l'isoprène.

Tableau V-13 : Concentrations en interférents mesurées avec chaque PTR et pourcentage d'interférence calculé à partir de la concentration injectée

	PTR 2		PTR 3		PTR 4		PTR 5	
	Conc. (ppb)	Pourcentage d'interférence	Conc. (ppb)	Pourcentage d'interférence	Conc. (ppb)	Pourcentage d'interférence	Conc. (ppb)	Pourcentage d'interférence
linalol	2,1	35,6 %	3,0	50,8 %	2,5	42,4 %	3,0	50,8 %
α-terpinéol	1,5	51,7 %	3,0	103 %	2,0	69,0 %	2,5	86,2 %
MBO	7,4	116 %	8,1	130 %	6,2	100 %	5,7	91,9 %

Le PTR 2 est le moins impacté pour la mesure des monoterpènes avec 35,6 % d'interférence du linalol et 51,7 % de l' α -terpinéol. Cela semble cohérent car il s'agit du PTR avec le plus faible rapport E/N (100 Td) induisant une plus faible fragmentation des molécules. En revanche, ceci ne s'applique étonnamment pas pour l'interférence sur l'isoprène, où la concentration du MBO est plus largement surestimée (116 %). Il est possible que cela soit dû au fait que le coefficient de vitesse de transfert de proton soit plus grand pour ce composé que pour l'isoprène, augmentant ainsi sa détection.

Pour les autres PTRs, environ 50 % du linalol interfère au m/z 137. Pour l' α -terpinéol, l'interférence est également significative (entre 69 % et 103 %) bien que le temps de passivation et de réponse soit beaucoup plus long pour ce composé. Son impact est donc principalement observé lors de l'arrêt de l'injection. L' α -terpinéol est en effet beaucoup plus « collant » et a besoin d'un certain temps de stabilisation.

Pour le MBO, une interférence de 100 % est calculée au m/z 69. Il semblerait que le PTR 3 soit dépendant du même phénomène que le PTR 2 car son pourcentage d'interférence obtenu est de 130 %.

Corriger ces interférences s'avère complexe si l'intégralité de ces composés est convertie aux m/z des monoterpènes et de l'isoprène. Il serait donc intéressant de vérifier si des signaux sont détectés aux m/z des ions parents (87 et 155). Si c'est le cas, il faudrait déterminer les rapports d'ionisation pour pouvoir corriger la contribution de ces composés aux m/z 69 et 137.

Concernant les GCs, si aucun d'entre eux ne subit d'interférence pour la mesure des monoterpènes, deux d'entre eux sont sensibles à l'injection du MBO. Il s'agit du GC 1 et du GC 5. Ces deux instruments ont les mêmes conditions analytiques, et notamment une colonne similaire de type PLOT ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$). Ces colonnes ne permettent pas l'élution des composés polaires comme le MBO. Il est donc impossible qu'il s'agisse d'une coélution entre l'isoprène et ce composé. En revanche, ces GCs sont les seuls équipés d'un sécheur d'air de type Nafion[®] qui pourrait être responsable d'une transformation du MBO en isoprène expliquant l'augmentation du signal. En effet, la membrane en Nafion[®] est un acide solide composé d'un polymère perfluoré avec des groupements sulfonates [276]. Une déshydratation en milieu acide du MBO en isoprène comme présentée dans la Figure V-29 pourrait donc être envisagée [277,278].

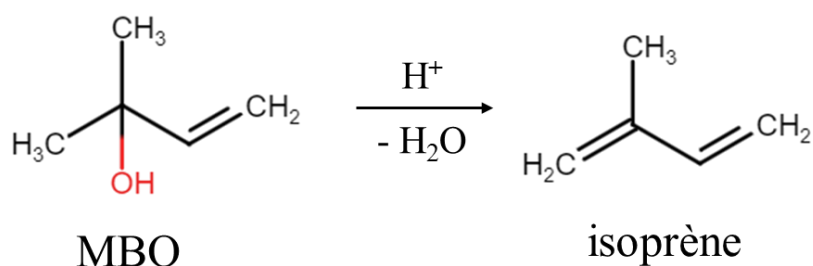


Figure V-29 : Déshydratation du MBO en isoprène en milieu acide

Aujourd'hui, certaines méthodes existent pour distinguer le MBO de l'isoprène telle que la spectrométrie de masse avec ion réactif sélectif (SRI-MS) avec l'ion NO^+ [279]. Une deuxième solution serait d'utiliser un TD-GC capable de détecter et de quantifier ces interférents pour évaluer leur contribution et corriger les concentrations des terpènes [260].

V.4.5 Autres terpènes

Une gamme plus élargie de monoterpènes et un sesquiterpène ont été injectés dans la chambre HELIOS en plus des quatre monoterpènes (α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène). Les concentrations des terpènes injectés dans HELIOS sont présentées dans le Tableau V-14.

Tableau V-14 : Concentrations en terpènes injectés dans HELIOS

Concentration injectée (ppb)	
Incertitudes monoterpènes (15 %)	
sesquiterpène (25 %)	
myrcène	$4,6 \pm 0,7$
α -phellandrène	$4,8 \pm 0,7$
α -terpinène	$4,8 \pm 0,7$
γ -terpinène	$4,9 \pm 0,7$
terpinolène	$4,9 \pm 0,7$
sabinène	$4,8 \pm 0,7$
camphène	$6,6 \pm 1,0$
β -caryophyllène	$3,4 \pm 0,9$

Les monoterpènes ont été injectés dans la chambre, puis 40 ppb d'ozone ont été introduits dans le mélangeur. La Figure V-30 montre les concentrations de la somme de ces monoterpènes mesurées par les différents instruments à 0 et 40 ppb d'ozone.

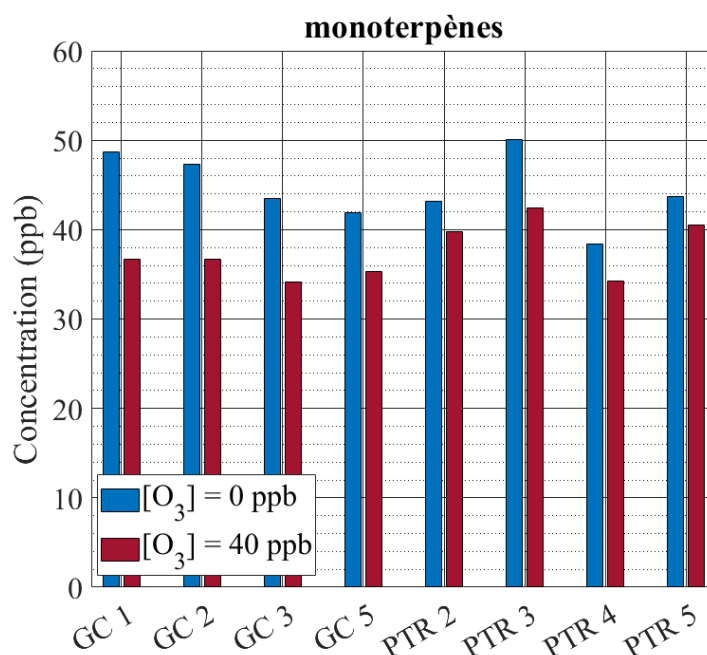


Figure V-30 : Concentrations de la somme des monoterpènes mesurées par les différents instruments à 0 et 40 ppb d'ozone.

Il est tout d'abord constaté que les concentrations obtenues par chaque instrument sont relativement proches les unes des autres, avec 8 % d'écart.

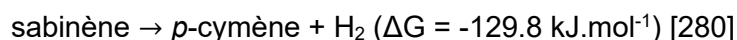
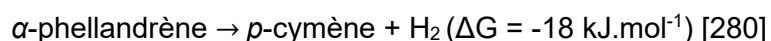
Lors de l'injection de 40 ppb d'ozone, une nette diminution de la concentration apparaît par rapport à la concentration théorique attendue. Contrairement aux observations de la section V.4.3 lors de l'injection de l' α -pinène, du β -pinène, du 3-carène et du limonène, où

l'ozone n'avait aucun effet sur les PTRs, un écart compris entre 7 % et 15 % est déterminé. Certains terpènes injectés sont beaucoup plus réactifs que les quatre étudiés jusqu'alors. Il est en effet montré dans le Tableau V-15 que certains composés tels que l' α -terpinène ou l' α -phellandrène réagissent avec l'ozone en moins d'une minute pour l'un et de 10 min pour l'autre. Le temps de résidence dans le dispositif expérimental est de 7 s mais il est possible que celui-ci soit plus long dans les lignes d'échantillonnage. Le β -caryophyllène étant très réactif avec l'ozone (1,4 min), celui-ci pourrait également provoquer la formation de radicaux OH, ce qui impacterait la réactivité des autres composés.

Tableau V-15 : Constantes de vitesses de réaction des monoterpènes et du β -caryophyllène avec l'ozone étudiés et temps de vie calculé pour 40 ppb d'O₃

	Constante de vitesses de réaction avec O ₃ (cm ³ .molécules ⁻¹ .s ⁻¹) [79]	Temps de vie calculé pour 40 ppb d'O ₃ (10.10 ¹¹ molécule.cm ⁻³)
α-pinène	9,6.10 ⁻¹⁷	2,8 h
camphène	5,0.10 ⁻¹⁹	23,1 j
sabinène	8,3.10 ⁻¹⁷	3,3 h
β-pinène	1,9.10 ⁻¹⁷	14,6 h
myrcène	4,7.10 ⁻¹⁶	35 min
α-phellandrène	2,9.10 ⁻¹⁵	6 min
3-carène	4,9.10 ⁻¹⁷	5,6 h
α-terpinène	1,9.10 ⁻¹⁴	52 s
limonène	2,2.10 ⁻¹⁶	1,2 h
γ-terpinène	1,6.10 ⁻¹⁶	1,7 h
terpinolène	1,6.10 ⁻¹⁵	10 min
β-caryophyllène	1,2.10 ⁻¹⁴	1,4 min

Les différents monoterpènes injectés dans la chambre ont pu être identifiés à l'aide de leur temps de rétention et par spectrométrie de masse (Figure V-31). Tous ont pu être détectés à des concentrations plus ou moins proches de celles attendues (Tableau V-14). Cependant, une importante concentration de *p*-cymène a également été détectée. Ce composé n'a pas été injecté, il provient donc de transformation de certains monoterpènes. Il a par exemple été montré que l' α -phellandrène et le sabinène produisaient spontanément du *p*-cymène par réaction d'aromatisation avec dégagement d'hydrogène comme montré ci-dessous :



Le *p*-cymène est coélué avec l' α -terpinène. Les GCs seulement équipés d'un détecteur FID ne sont donc pas en capacité d'identifier si ce composé a également été produit. Il n'est donc pas possible d'identifier si le *p*-cymène est parfois formé lors de l'échantillonnage ou directement dans la chambre HELIOS.

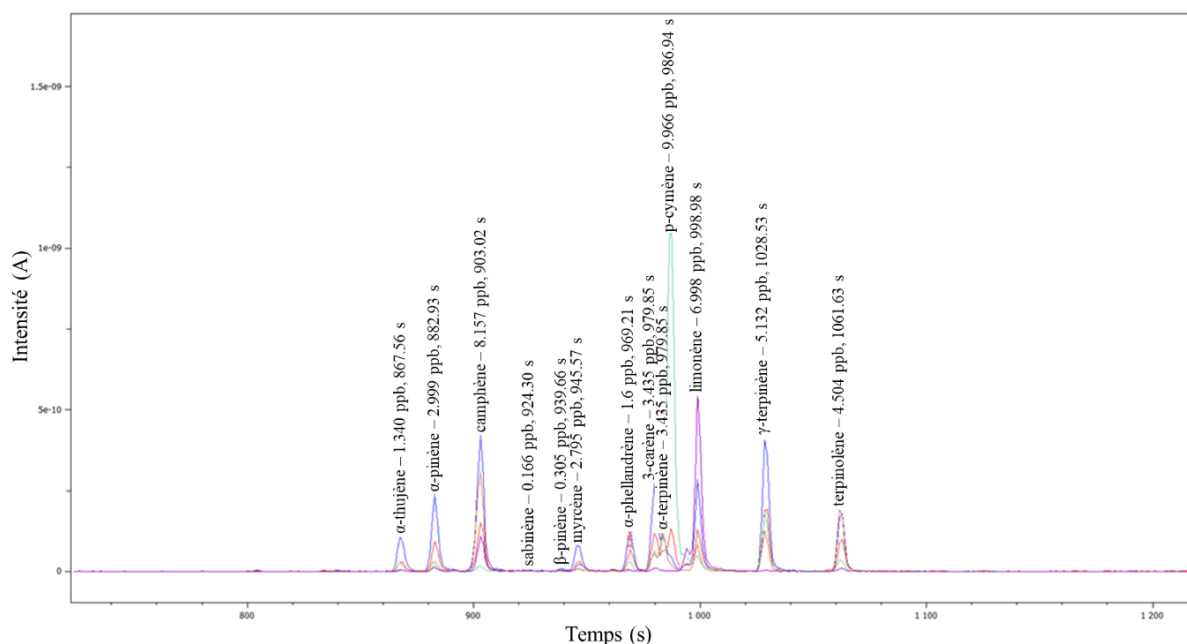


Figure V-31 : Chromatogramme MS des monoterpènes injectés dans la chambre (avant injection d'ozone)

Tous les monoterpènes ont été quantifiés avec les différents GCs avant et après injection de l'ozone et les concentrations obtenues sont présentées en Figure V-32.

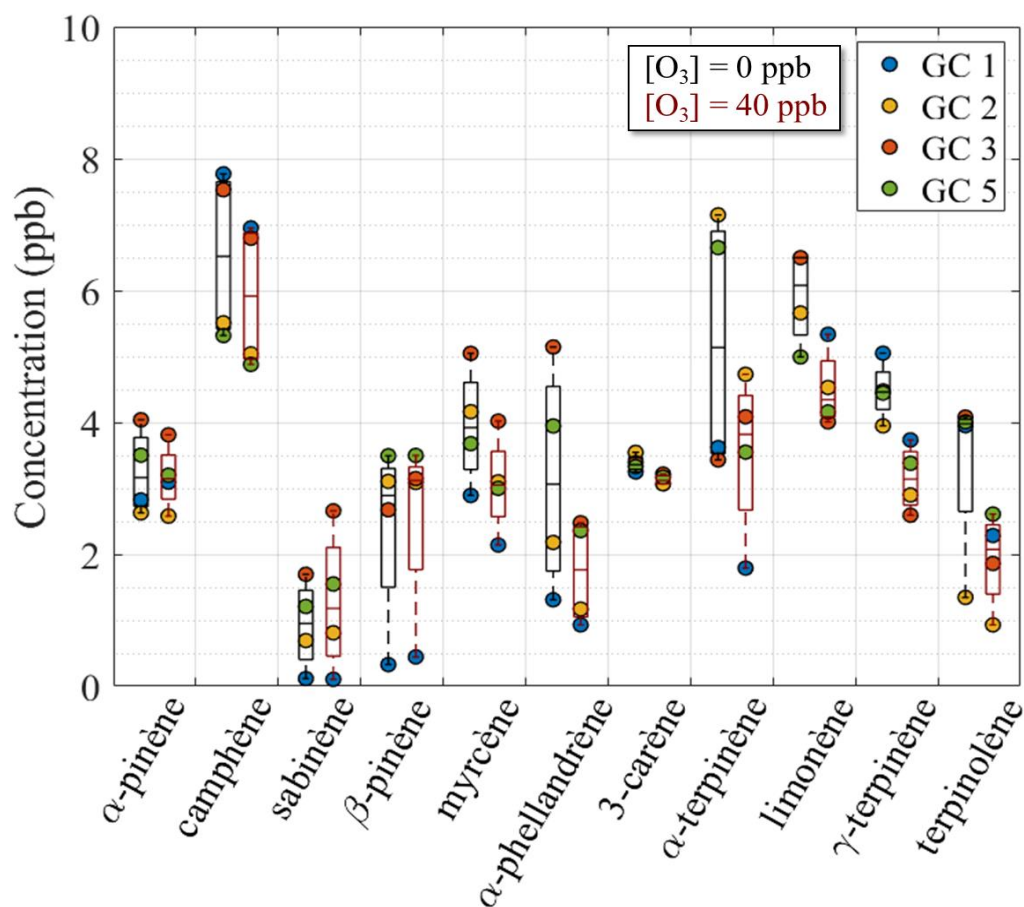


Figure V-32 : Concentrations des 11 monoterpènes avec 0 et 40 ppb d'ozone

De manière générale, de nettes dispersions sont observées entre les différents terpènes. Or, les sommes des monoterpènes quantifiées par les GCs étaient plutôt en bon accord avec les PTRs. Cela indique une isomérisation de ces composés.

Lorsque l'on compare les résultats entre GCs, on constate de forts désaccords, excepté pour certains composés tels que l' α -pinène, le β -pinène (sans le GC 1 ayant des problèmes de détection de ce composé dû au chauffage (Voir V.4.1)), le 3-carène et le limonène. Ces différences peuvent provenir des caractéristiques intrinsèques de l'instrument et/ou de l'étalonnage.

On peut néanmoins identifier une tendance des GCs à sous-estimer le sabinène, et à surestimer l' α -terpinène, notamment pour les GCs 2 et 5. Il est donc possible qu'une transformation du sabinène en *p*-cymène ait lieu et que ces GCs fassent une erreur d'identification due à la coélution avec l' α -terpinène. Une étude de Cœur et al. [281] sur la décomposition des terpènes avec les adsorbants solide avait également montré que le sabinène avait tendance à se dégrader lors de l'échantillonnage avec les pièges en Tenax TA et Carboxen.

Lorsque l'on s'intéresse uniquement à la concentration en limonène lors de l'injection des terpènes supplémentaires (présentée dans la Figure V-33), on observe une augmentation de la concentration. Cependant, le limonène n'a pas été réinjecté avec ces composés. Ce phénomène s'explique par une isomérisation de certains terpènes et est observé pour tous les instruments.

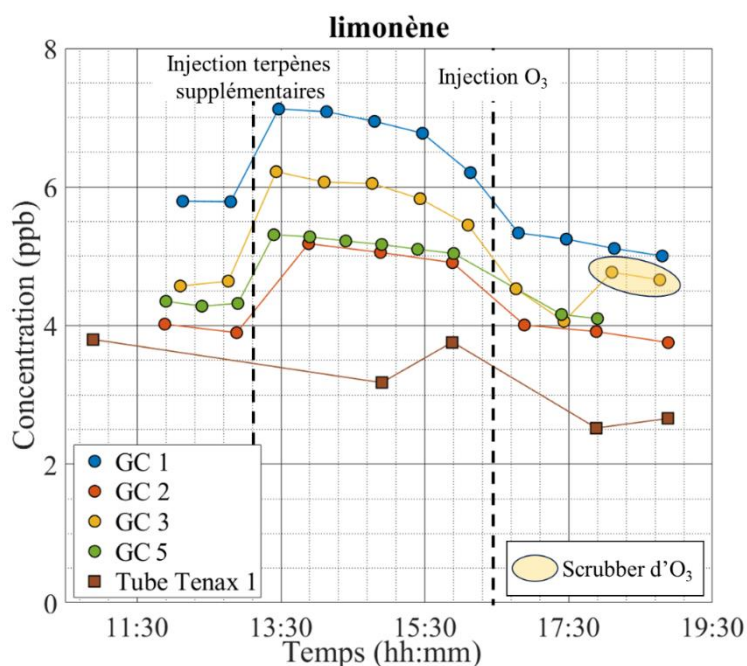


Figure V-33 : Evolution de la concentration en limonène lors de l'injection des terpènes supplémentaires (sans limonène) dans la chambre HELIOS

Finalement, le β -caryophyllène a pu être mesuré par trois GCs optimisés pour la mesure de composés semi-volatils et par le tube Tenax. La Figure V-34 montre l'évolution du β -caryophyllène avant et après injection de 40 ppb d'ozone. Le GC le plus à même de mesurer ce composé est le GC 3. Il est à noter que dans la mesure où ce composé est un sesquiterpène, il nécessite un étalonnage qui lui est propre. Ceci explique la grande dispersion

entre les instruments. Aussi, ce composé est beaucoup plus complexe à volatiliser lors de l'injection. Il est donc possible qu'une proportion non négligeable ne soit pas injectée dans la chambre. Le β -caryophyllène est très réactif avec l'ozone ; l'ajout d'un scrubber est donc nécessaire.

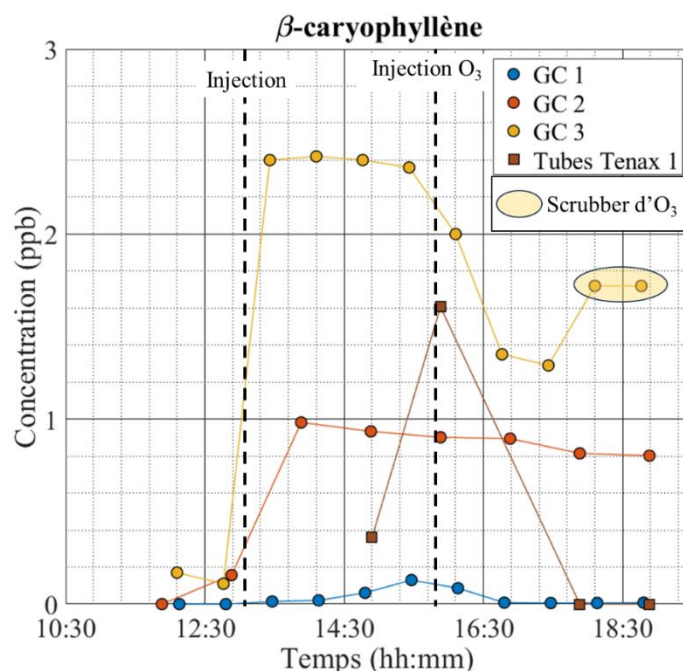


Figure V-34 : Evolution de la concentration du β -caryophyllène avant et après injection de 40 ppb d'ozone

V.4.6 Bilan des résultats des deux techniques

Pour évaluer les incertitudes associées au type d'instrument, les concentrations théoriques et expérimentales de la somme des MT et de l'isoprène, moyennées pour tous les instruments et tous les jours de campagne, ont été tracées. Ceci est possible dans la mesure où les mêmes volumes (5 μ L) de composés ont été injectés dans la chambre de simulation atmosphérique, et les mêmes concentrations sont donc attendues. Ces concentrations sont présentées dans la Figure V-35 pour les GCs et les PTRs avec les écart-types associés. Le Tableau V-16 quant à lui, présente les incertitudes moyennes calculées à partir des résultats de chaque équipe pendant toute la campagne. Les incertitudes moyennes lors des injections des interférents et de l'ozone ont également été calculées séparément.

On constate dans la Figure V-35 que les mesures GCs des MTs sont en bon accord avec les concentrations théoriques en conditions normales. En revanche lorsque de l'ozone est injecté (à des concentrations comprises entre 40 et 100 ppb), les concentrations s'éloignent et montrent que les GCs peuvent sous-estimer les résultats dans certaines conditions. Les PTRs ont eu tendance à mesurer des concentrations globalement inférieures à celles attendues, ce qui peut être dû à certains paramètres décrits dans la section V.4.1. Lors de l'injection d'interférents cependant, les PTRs sont impactés et tendent à surestimer les résultats. C'est également le cas pour la mesure de l'isoprène.

Les incertitudes totales des monoterpènes sont finalement assez proches entre les GCs et les PTRs avec 14,0 % et 16,9 %. En revanche, lorsque l'on observe les incertitudes

calculées lors des injections d'interférents et d'ozone, on remarque une disparité plus importante. En effet, les interférents impactent les PTRs qui auront tendance à surestimer les résultats. Les incertitudes sont de 5,89 % pour les GCs et de 21,8 % pour les PTRs. Lorsque c'est l'ozone qui est injecté, ce sont les GCs qui sont impactés. Le profil de concentration chute et les incertitudes sont alors de 24,1 %. Bien que ces constatations aillent dans le même sens que celles faites lors de la campagne ACROSS, elles n'expliquent pas les tels écarts de concentrations observés dans la forêt de Rambouillet. Il semblerait donc qu'un autre paramètre, qui n'a pas pu être identifié ici, ait joué un rôle important.

Dans le cas de l'isoprène, les niveaux de concentrations mesurés sont globalement similaires entre GCs et PTRs. Les incertitudes globales des GCs sont en revanche plus importantes (20,3 %) que celles des PTRs (13,7 %), car il semble que le GC 4 a eu un problème analytique tout au long de la campagne qui n'a pas pu être résolu. L'injection de l'interférent a néanmoins été particulièrement significative lors des mesures PTRs avec 28,8 % d'incertitudes.

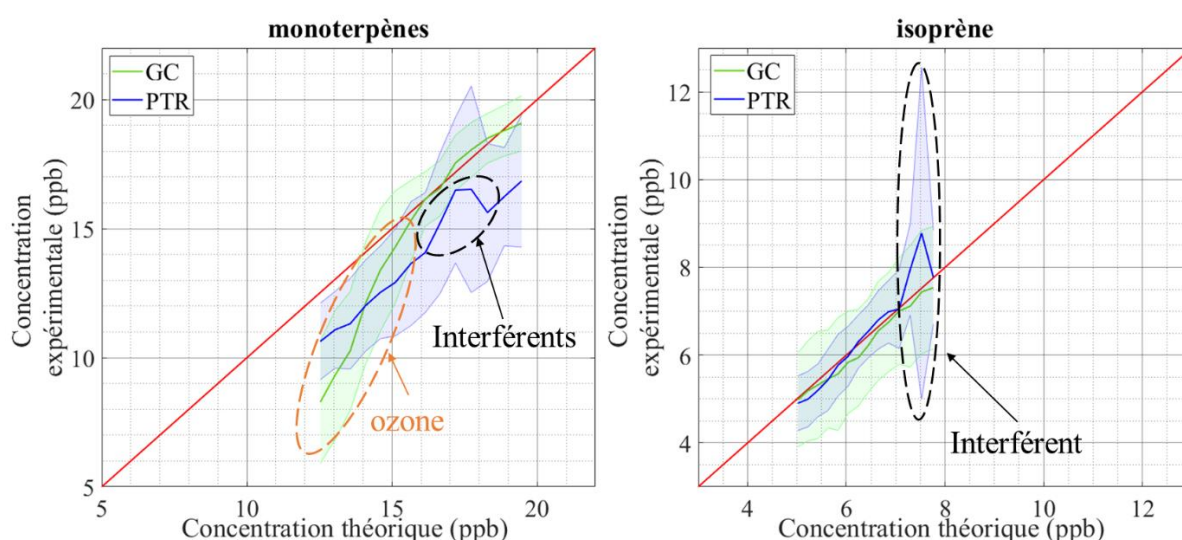


Figure V-35 : Concentrations moyennes expérimentale et théorique de la somme des MT (α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène) et de l'isoprène de tous les instruments pour chaque jour de campagne. Les écart-types des mesures sont représentés par les zones en bleu et vert clair

Tableau V-16 : Dispersions des mesures des instruments calculées sur toute la campagne à partir des résultats de chaque équipe

		Dispersion des mesures		
		Totales	Interférents	ozone
monoterpènes	GC	14,0 %	5,89 %	24,1 %
	PTR	16,9 %	21,8 %	15,7 %
isoprène	GC	20,3 % (8,23 %*)	18,8 % (11,1 %*)	22,4 % (8,71 %*)
	PTR	13,7 %	28,8 %	11,8 %

* sans valeur aberrante (GC 4)

Cette inter-comparaison a donc montré que les mesures en monoterpènes par GC et PTR dans de bonnes conditions sont semblables. Il existe cependant des paramètres

atmosphériques (ozone, interférents) qui peuvent affecter l'une ou l'autre de ces techniques. Ceci met en évidence la nécessité d'utiliser ces deux technologies de façon complémentaire. Si des écarts importants sont observés au cours d'une campagne, il devrait être possible d'identifier si un paramètre impacte les mesures en comparant les résultats. Il pourrait également être envisagé de mettre en place une comparaison automatique des résultats PTRs et GCs à l'aide d'un algorithme tel que celui développé dans cette thèse. Ainsi, une alerte pourrait apparaître si les résultats sont trop éloignés, afin d'investiguer les causes potentielles de ces écarts.

V.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter la préparation, le déroulement et les résultats obtenus lors de la campagne HECTIC. Cette campagne avait pour but de réunir différents laboratoires français pour comparer leurs résultats sur la mesure des terpènes. La mise en place de cette inter-comparaison a été motivée par les fortes disparités observées pour la mesure des MTs selon les instruments, lors de la campagne ACROSS (Voir Chapitre IV). Ainsi, deux technologies ont été déployées pendant HECTIC ; les PTR-ToF-MS et les TD-GC.

Dans un premier temps, la mise en place du dispositif expérimental a été décrite. Pour cela, la chambre HELIOS, ainsi que la mise en œuvre du montage expérimental, ont été présentées et caractérisées. La fabrication du mélangeur, indispensable au déroulement de cette campagne, la génération de l'humidité (entre 0 et 50 %) et de l'ozone (40 et 100 ppb) et les différentes caractéristiques physico-chimiques ont montré des résultats probants pour l'étude comparative de la mesure des terpènes sous différentes conditions ambiantes. Le temps de résidence a été estimé à environ 7 secondes. Aussi, l'organisation de l'installation des instruments a permis de minimiser la distance entre ceux-ci et les manifolds, limitant au mieux le temps de résidence entre la chambre HELIOS et les appareils. Huit laboratoires ont participé à cette campagne de 5 jours, en déployant 14 instruments (dont 7 TD-GC, 5 PTR-ToF-MS et 2 tubes d'adsorbants avec analyse en laboratoire).

Dans un second temps, les résultats ont permis d'identifier des phénomènes influençant la détection des monoterpènes. Tout d'abord, l'étude comparative de la mesure de cinq terpènes (isoprène, α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène) a montré une plus grande disparité pour les PTRs que pour les GCs, avec des résultats plus éloignés de la cible. Pour expliquer ces écarts entre PTRs, différentes hypothèses ont été émises telles que des différences lors : des étalonnages, des méthodes de quantification (m/z 81 + m/z 137 ou m/z 137 seul), des choix des monoterpènes référents (α -pinène ou 3-carène) et des rapports E/N (100 Td ou 130 Td) induisant une fragmentation plus ou moins importante.

Il a également été montré que bien que les GCs ont été en capacité de mesurer de manière fiable la somme des monoterpènes, une disparité plus importante a été observée lors de la quantification de chaque espèce par ces appareils. Ces écarts ont été attribués à l'isomérisation des terpènes, phénomène largement amplifié lors du chauffage de la ligne d'échantillonnage et des vannes dans l'analyseur. En effet, le β -pinène ne peut être détecté dans ces conditions et a tendance à s'isomériser en camphène et en limonène.

L'injection d'un cylindre certifié de BTEX, a permis de montrer que les monoterpènes pouvaient, dans certains cas, interférer sur la mesure du toluène par PTR.

L'augmentation de l'humidité a montré peu d'impact sur les mesures de la somme des monoterpènes et de l'isoprène par GC et par la majorité des PTRs. Un des PTRs voit son signal augmenter en conditions humides, ce qui pourrait en partie être dû à la production de clusters d'eau ainsi que du paramétrage de l'instrument.

L'accord sur la spéciation des monoterpènes entre les différents GCs est moins bon que sur la somme de ces espèces. Une fois encore, ceci est attribué à l'isomérisation de certains composés. Cependant, si l'on rapporte ces résultats aux observations de la campagne ACROSS à Rambouillet (où les GCs tendaient à sous-estimer la concentration et les PTRs à la surestimer), l'effet de l'humidité ne permet pas d'expliquer cette tendance.

L'impact de l'ozone a été étudié pour l'isoprène, l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et le limonène, à deux concentrations différentes ; 40 et 100 ppb. Lors de cette campagne, diverses observations ont pu être faites. Tout d'abord, comme attendu, l'ozone n'a pas d'effet sur les résultats des PTRs dans la mesure où ceux-ci n'ont pas de période de pré-concentration où une réaction pourrait se produire. Pour les GCs cependant, un effet est parfois observé dépendamment du MT et/ou des caractéristiques de l'instrument. La réactivité du monoterpène avec l'ozone semble jouer un rôle, mais est également influencée par l'hétérogénéité du milieu (terpènes adsorbés sur la phase du piège). Les monoterpènes les plus sensibles à l'ozone sont le 3-carène et le limonène. Il a également été montré que l'ozone impactait plus ou moins significativement les GCs selon le matériau et la température utilisés pour la ligne d'échantillonnage et la condition du piège.

L'utilisation d'un « scrubber » d'ozone est, par conséquent, nécessaire dans la mesure du possible pour assurer une mesure fiable des GCs en présence d'ozone. Sinon, une ligne d'échantillonnage en Téflon semble permettre de limiter la sensibilité des monoterpènes à l'ozone.

Trois cylindres contenant du MBO, du linalol et de l' α -terpinéol, ont été préparés pour la campagne et injectés en plus des monoterpènes par le mélangeur pour étudier leurs effets interférents sur les signaux PTRs. Il a été observé que ces trois composés ont en effet de forts pourcentages d'interférences, entre 92 et 130 % pour le MBO, 36 et 51 % pour le linalol et 52 et 103 % pour l' α -terpinéol.

Ces deux dernières expériences montrent que les signaux des GCs peuvent être réduits à cause d'une concentration en ozone de 40 ppb, et que ceux des PTRs peuvent être augmentés lorsque des interférents sont présents. Lors de la campagne ACROSS dans la forêt de Rambouillet, l'ozone ambiant était relativement élevé avec une concentration moyenne de 50 ppb. Aussi, le site de mesure étant localisé dans une forêt multi-espèces, il se pourrait que d'autres composés organiques puissent interférer avec les mesures de PTR.

Une gamme plus étendue de terpènes a été injectée dans la chambre. Une fois encore, les mesures ont montré que la somme des monoterpènes étaient assez proches des concentrations attendues mais que les concentrations de chaque terpène mesuré en GC étaient très dispersées. De plus, lors de l'injection de ces terpènes, la concentration en limonène a augmenté alors que ce composé n'a pas été réinjecté avec cette gamme. Ces deux observations montrent qu'une isomérisation a lieu dans la chambre ou dans les instruments lors de la mesure.

Pour finir, il est possible de commencer à établir quelques pistes pour définir les bonnes pratiques pour la mesure des terpènes. Tout d'abord, il est évident que l'étalonnage de ces

composés est impératif pour s'assurer d'une mesure la plus fiable possible. Aussi, l'utilisation d'un même cylindre étalon pour tous les instruments d'une campagne de mesures permettrait d'éviter certains désaccords. Ensuite, dans le cas des PTRs, il semblerait qu'un rapport E/N de 100 Td permettrait de limiter la fragmentation et d'obtenir un pourcentage d'ionisation entre les différents monoterpènes le plus stable et constant possible. De plus, l'utilisation de ce rapport moins élevé semble limiter l'impact des interférents des monoterpènes (linalol et α -terpinéol). Pour les GCs, l'utilisation d'une ligne d'échantillonnage en Téflon non chauffée permettrait de fournir les résultats les plus fiables, notamment lors de la spéciation des monoterpènes. Aussi, l'ajout d'un « *scrubber* » d'ozone en amont de la ligne de prélèvement est recommandé. Cependant, contrairement à ce qui avait été montré dans la littérature [275], le chauffage d'une ligne d'échantillonnage en inox est, dans notre cas, un facteur qui amplifie l'impact de l'ozone sur la mesure de certains composés. Il se peut que l'état de dégradation de la ligne puisse être responsable de cet effet. Enfin, il semble préférable d'utiliser les deux techniques (GC et PTR) de façon complémentaire afin de comparer les résultats obtenus lors des campagnes. Les mesures de monoterpènes demeurent complexes et la complémentarité de ces deux techniques permet la spéciation des composés par GC et un suivi rapide des évolutions des niveaux de concentrations par PTR.

Chapitre VI

Ce dernier chapitre a pour but de présenter les modifications qui ont été mises en place sur le TD-GC-FID/MS afin de fiabiliser l'appareil pour les mesures de COV, en particulier des COVB dans l'air ambiant. Pour cela, deux types d'optimisations ont été apportées. La première, concerne l'amélioration du logiciel de retraitement de données et la validation de l'algorithme V2. Pour la seconde, il s'agissait de réaliser des essais supplémentaires pour améliorer la capacité du TD-GC-FID/MS à mesurer les monoterpènes dans l'air ambiant.

Table des matières

VI.1 Objectif.....	188
VI.2 Optimisations du traitement de données du TD-GC-FID/MS [219]	188
VI.3 Optimisations des modules analytiques du TD-GC-FID/MS.....	191
VI.3.1 Influence de la température et du matériau pour la mesure des terpènes	191
VI.3.2 Influence de l'ozone sur la mesure des terpènes	198
VI.3.3 Recommandations fabrication d'un TD-GC-FID/MS en ligne adapté à l'analyse des terpènes.....	199
VI.4 Conclusions et perspectives	200

Chapitre VI. Modifications et optimisation du TD-GC-FID/MS

VI.1 Objectif

D'après les résultats obtenus avec le TD-GC-FID/MS lors des campagnes ACROSS (Chapitre IV) et HECTIC (Chapitre V), quelques pistes peuvent être investiguées pour apporter des améliorations au système. Durant ces deux campagnes, des problématiques diverses ont été soulevées. Celles-ci peuvent relever du logiciel de retraitement des données, ou alors des modules analytiques, signifiant qu'elles sont reliées à des problèmes de détection de certains composés inhérents à la fabrication de l'instrument (températures, matériaux,...).

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter les premières optimisations de l'instrument mises en place au cours de cette thèse, de mieux caractériser les problèmes analytiques et de proposer quelques perspectives pour poursuivre l'étude.

VI.2 Optimisations du traitement de données du TD-GC-FID/MS [219]

Le TD-GC-FID/MS actuel possède un algorithme de retraitement automatique des données FID et MS (appelé V1) et implémenté dans le logiciel VistaMS. Pour les besoins de la campagne de mesures de terrain ACROSS dans la forêt de Rambouillet, et avec comme objectif d'améliorer les performances de ce retraitement, un second algorithme a été développé durant cette thèse (V2). Il s'agit ici, de comparer ces deux algorithmes dans des conditions différentes des mesures d'air extérieures, mais également d'évaluer si V2 apporte une réelle plus-value à l'analyse de données.

Il a été montré dans la section IV.3.1 que l'algorithme V1 pouvait parfois atteindre ses limites lorsqu'il s'agit de mesures d'air extérieur. Afin de compléter l'étude, un autre jeu de données provenant d'un espace de travail intérieur a été utilisé. Cet environnement est composé de bureaux et d'un laboratoire de contrôle qualité (à Chromatotec®, France). L'objectif, ici, était de confronter les algorithmes à des teneurs en COV plus élevées (quelques ppb) que celles obtenues durant la campagne de Rambouillet (centaines de ppt).

Dans la Figure VI-1, les concentrations en COV majoritairement mesurées pendant 24h dans l'espace de travail intérieur ont été tracées. Différentes familles de composés ont été détectées à des niveaux significatifs, tels que les monoterpènes, les COVO et des composés aromatiques. Le principal composé détecté est l' α -pinène avec une concentration moyenne de 3 ppb.

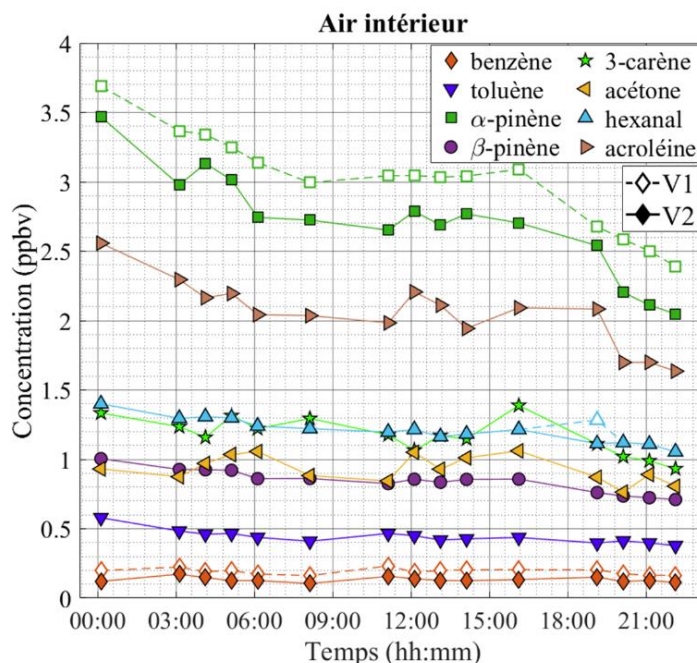


Figure VI-1 : Profil journalier des principaux COV détectés en air intérieur. Les traits en pointillés avec marqueurs ouverts correspondent aux résultats sélectionnés par V1, et les traits avec marqueurs pleins aux résultats sélectionnés par V2.

Comme montré dans la Figure VI-1, V1 et V2 ont globalement sélectionné les mêmes concentrations pour les composés majoritaires. Les résultats obtenus pour l'α-pinène et le benzène sont différents. Le FID a été sélectionné par V1 car les données FID et MS ont été considérées assez proches par l'algorithme. Pour V2, c'est le détecteur MS qui a été sélectionné, en se basant sur les résultats des tests d'exactitude de l'étalonnage (voir Annexe XI). Dans la mesure où les écarts relatifs entre les valeurs sélectionnées par V1 et V2 sont inférieurs à 10 %, les deux résultats sont considérés acceptables.

Pour les composés principaux, détectés à des teneurs typiquement retrouvées dans l'air intérieur (quelques ppb), les deux versions des algorithmes ont été capables de fournir automatiquement des résultats fiables. Cependant, si l'on compare l'intégralité des composés détectés et sélectionnés par V1 et V2, la concentration totale en COV de V2 est inférieure de 12 % par rapport à celle de V1. Cet écart est induit par tous les pics qui n'ont pas été pris en compte par V2, car inférieurs aux limites de détection.

Comparaison des algorithmes avec un retraitement manuel

Afin d'évaluer la robustesse de chaque algorithme, les résultats automatiques moyens obtenus sur 24 h des mesures intérieures et extérieures (section IV.3.1), ont été comparés avec le retraitement manuel. Ce dernier nécessite d'être réalisé par un opérateur expérimenté afin de ne pas induire d'erreurs significatives durant l'analyse. De plus, le retraitement manuel prend beaucoup de temps. Par exemple, le retraitement d'une campagne de mesures d'environ un mois peut nécessiter au moins trois semaines de travail.

Ainsi, les résultats d'une journée de mesures obtenus par V1 et V2 ont été comparés avec ceux d'un retraitement manuel. Les droites de corrélation des composés retraités manuellement et automatiquement sont présentées dans la Figure VI-2. Les deux algorithmes sont globalement en accord avec le retraitement manuel. Cependant, le traitement de données

de V1 (Figure VI-2a Figure VI-2c) est moins bien corrélé que celui de V2 (Figure VI-2b Figure VI-2d). En effet, les coefficients de corrélation (R^2) de V1 sont respectivement de 0,8914 et 0,9686 pour les mesures extérieures et intérieures, contrairement à ceux de V2, supérieurs à 0,99.

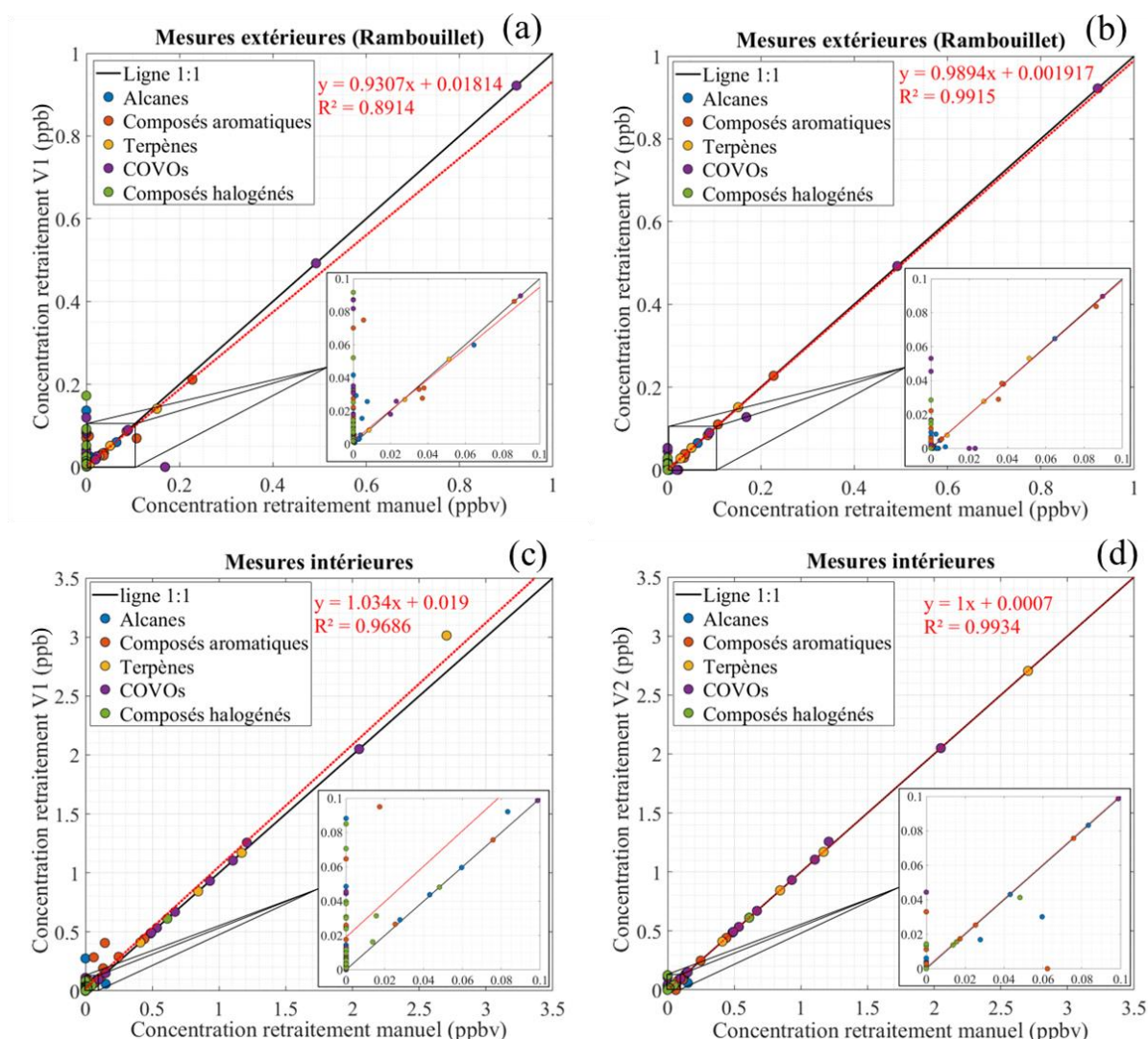


Figure VI-2 : Droites de corrélation des retraitements automatiques de V1 et V2 en fonction du retraitement manuel d'une journée de mesures extérieure (a et b) et intérieure (c et d). Chaque cercle correspond à la concentration moyenne du composé détecté pendant 24h et est classé par couleur selon sa famille. La ligne rouge correspond à la régression linéaire des données et la ligne noire à la corrélation 1:1.

Ceci peut être expliqué par le fait que V1 ne prend pas en compte les limites de détections (MDL) des composés. Ainsi, le bruit a été intégré à tort, et identifié comme un composé, en particulier pour les composés halogénés. Pour les deux algorithmes, les très faibles concentrations de COV représentent les plus grands défis. On notera néanmoins que les résultats obtenus avec V2 sont plus proches du retraitement manuel qu'avec V1. Les droites de corrélation de la Figure VI-2 montrent que V1 et V2 sont capables d'analyser automatiquement les composés avec des concentrations supérieures à 0,5 ppb. En revanche, pour les erreurs d'identification des substances inférieures à 0,1 ppb, la première section de l'algorithme V2, visant à comparer les résultats avec les limites de détection de chaque

détecteur pour vérifier s'ils peuvent être pris en compte (voir section III.3.3), est essentielle pour améliorer sa fiabilité.

VI.3 Optimisations des modules analytiques du TD-GC-FID/MS

La campagne HECTIC d'inter-comparaison de mesures des terpènes où deux TD-GC(C6-C16)-FID semblables au TD-GC-FID/MS avaient été déployés, a permis d'identifier quelques difficultés de ces instruments à effectuer l'analyse de ce type de composés. Très réactifs, les monoterpènes nécessitent en effet de prendre des précautions pour éviter leur dégradation lors de leur détection. Dans le but d'optimiser le système pour mesurer les MT, des expériences complémentaires ont été mises en place à l'issue de la campagne.

VI.3.1 Influence de la température et du matériau pour la mesure des terpènes

Le premier problème analytique identifié lors de la campagne HECTIC est l'isomérisation de certains monoterpènes lors du chauffage des lignes d'échantillonnage en inox (316L sans traitement de surface) et du four du système d'étalonnage interne (airmoCal, Chromatotec®, France). Ces instruments sont conçus pour augmenter la capacité analytique jusqu'à un point d'ébullition d'environ 290 °C. Il est donc nécessaire de chauffer les différents composants pour éviter toute condensation de ces composés. Ainsi, les lignes en inox sont chauffées à environ 130 °C et le four du système d'étalonnage à 200 °C, ce qui entraîne l'isomérisation.

Caractérisation du problème analytique

Ce problème a été identifié lors de la campagne HECTIC (section V.4.1) et a ensuite été reproduit pour être mieux caractérisé. Pour cela, le dispositif expérimental de la campagne, ainsi que la chambre HELIOS, ont été réutilisés. Quatre monoterpènes ont été injectés dans la chambre avec un volume de 5 µL chacun : l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et le limonène. L'humidité relative était environ de 40 % dans le manifold, et le débit de la pompe de 16 L.min⁻¹. La Figure VI-3 présente les chromatogrammes de deux TD-GC(C6C16)-FID dont le premier (GC 1) est en configuration chauffée et le second (GC 2) est à température ambiante.

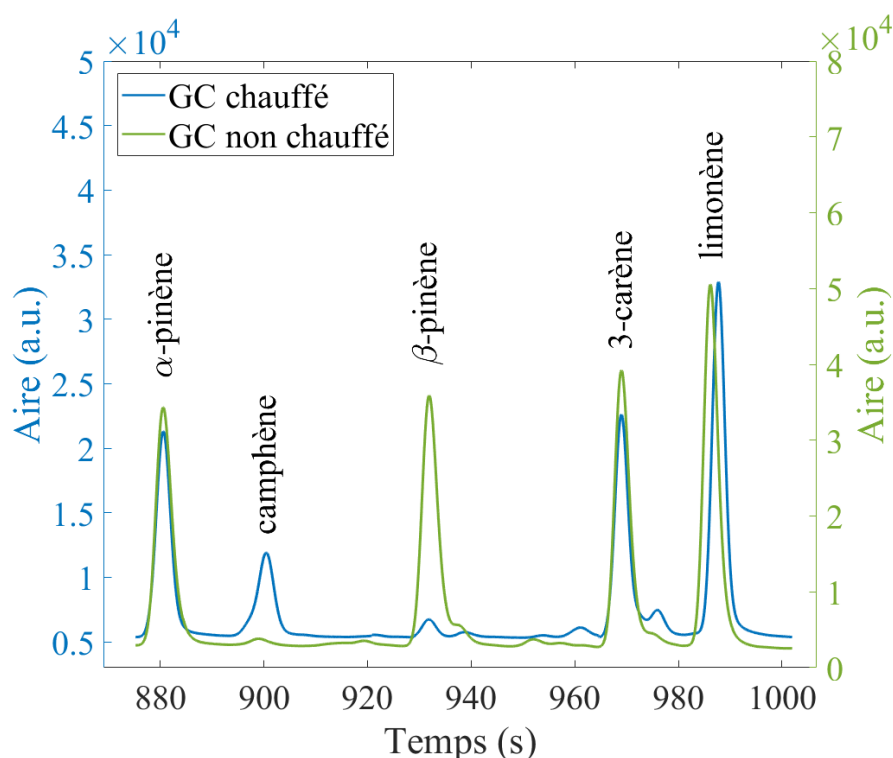


Figure VI-3 : Chromatogrammes des monoterpènes injectés dans la chambre (α -pinène, β -pinène, 3-carène et limonène) détectés par deux GCs dont l'un est en configuration chauffée (GC 1) et l'autre non chauffée (GC 2).

Cette figure montre nettement l'impact du chauffage de la ligne d'échantillonnage en inox ainsi que du four du système d'étalonnage sur la détection du β -pinène. Celui-ci semble en partie isomérisé en camphène, non injecté dans la chambre mais détecté par le GC 1. Cette isomérisation a notamment été étudiée par Ma et al [267].

La Figure VI-4 montre les pourcentages de β -pinène détectés lorsque les GC 1 et 2 sont chauffés ou non. Le pourcentage a été calculé en faisant le rapport de concentration détectée par l'instrument sur la concentration attendue en β -pinène. On constate que le β -pinène est nettement affecté par la température. Néanmoins, si l'on compare les effets du chauffage sur ce même composé entre les deux instruments, on remarque que la capacité de détection du GC 2 est meilleure. En effet, lorsque le GC 1 n'est pas chauffé, il ne récupère pas plus de 60 % de détection, tandis que le GC 2 détecte plus de 80 % de β -pinène (ce qui entre dans les incertitudes de mesure et du calcul de la concentration attendue (V.4.1)). C'est également le cas lorsque le système est chauffé : où le GC 1 ne détecte que 7 % de β -pinène et le GC 2 21 %. Cette différence d'effet peut tout d'abord être due à l'état d'usure des lignes d'échantillonnage qui pourrait induire une activation de la surface de l'inox. En effet, celles du GC 2 ont été remplacées quelques semaines auparavant, contrairement à celles du GC 1 qui ont plusieurs années d'utilisation. La seconde raison de cet écart peut être due à la différence de condition du piège de chaque GC (usure ou différence intrinsèque à la phase).

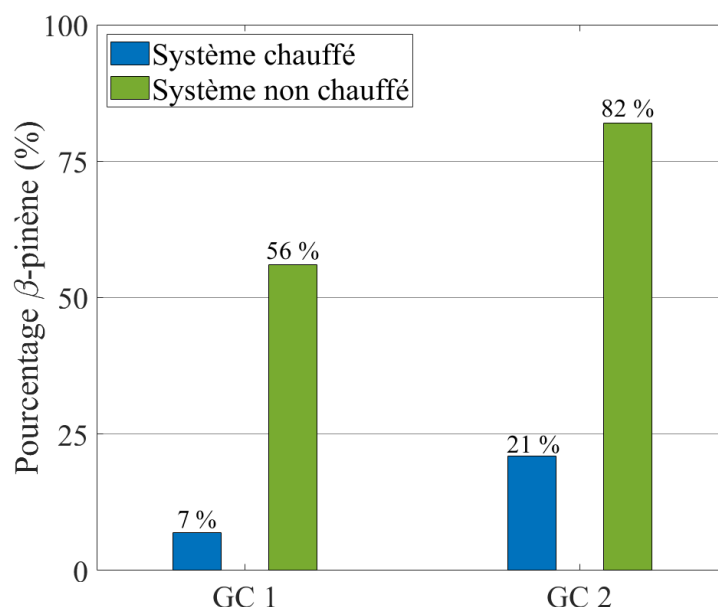


Figure VI-4 : Pourcentages de β -pinène détectés par les GC 1 et 2 lorsque ces systèmes sont chauffés ou non

Influence de la température de la ligne d'échantillonnage inox sur la mesure

Afin de caractériser l'effet de la température sur les lignes d'échantillonnage, un nouveau dispositif expérimental a été mis en place. Pour cela, une bouteille de standard (Takachiho®, Japon) a été utilisée. Elle contient les huit terpènes suivants : α -pinène, camphène, β -myrcène, 3-carène, α -terpinène, *p*-cymène, limonène, γ -terpinène. Le schéma de ce dispositif est présenté dans la Figure VI-5. La bouteille d'1 ppm de terpènes ($2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a été diluée à l'aide de $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'air zéro pour obtenir environ 10 ppb en sortie du système de dilution. Pour cette première expérience, un tube en inox de 1 m de long et de 2,2 mm de diamètre interne a été introduit dans le four. Le gaz est ensuite échantillonné par le TD-GC-FID.

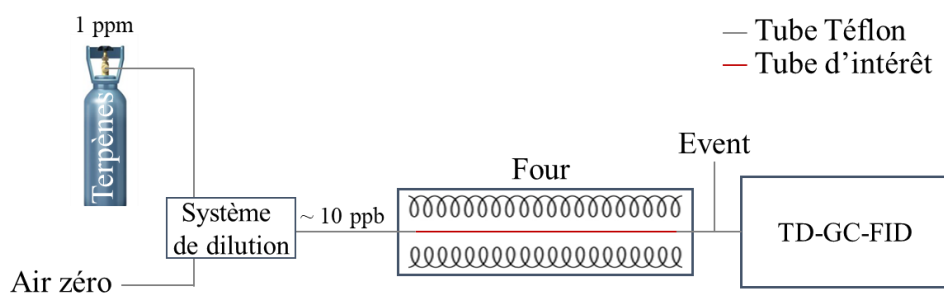


Figure VI-5 : Schéma du dispositif expérimental du test de l'effet de la température d'un tube sur la mesure des terpènes

Un chromatogramme avec le tube en inox a été fait dans un premier temps à température ambiante afin d'identifier les terpènes. Les concentrations obtenues ont été utilisées comme références pour la suite de l'expérience. Ce chromatogramme est présenté en Figure VI-6.

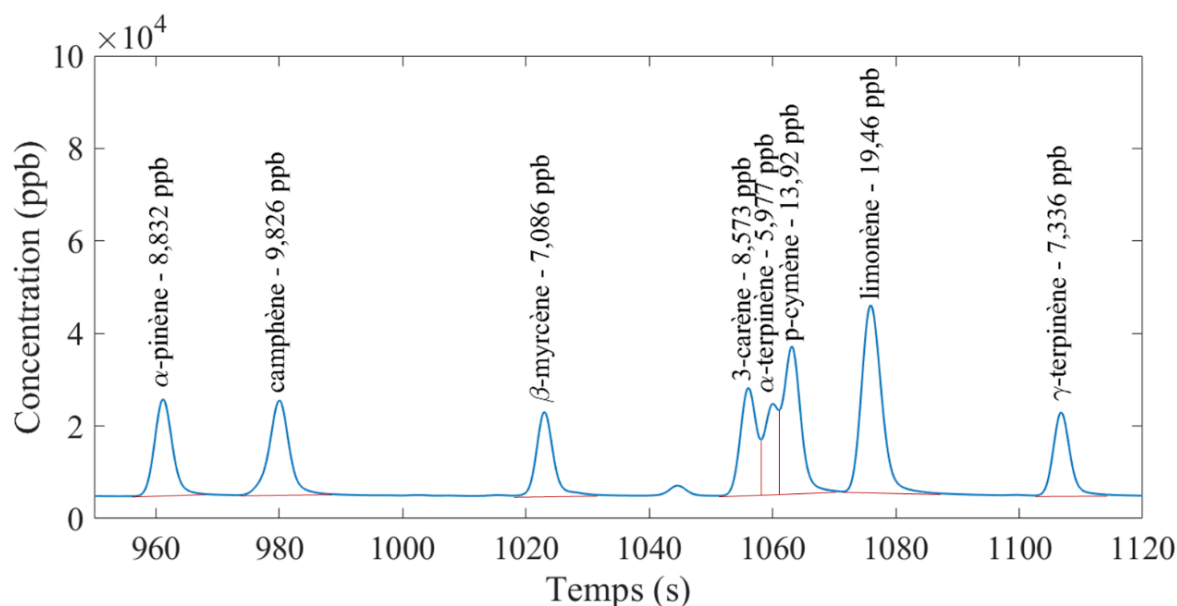


Figure VI-6 : Chromatogramme de référence avec tube en inox à température ambiante.

Le four a ensuite été chauffé graduellement à 150 °C, 170 °C, 190 °C et 250 °C (température obtenue par une surchauffe accidentelle). Le Tableau VI-1 présente les rapports de concentrations en pourcent entre la référence (T_{ambiante}) et les différentes températures pour chaque terpène.

Tableau VI-1 : Pourcentages de terpènes détectés à différentes températures de tube en inox, par rapport à la référence (T_{ambiante})

	α -pinène (%)	camphène (%)	β -myrcène (%)	3-carène (%)	α -terpinène (%)	p-cymène (%)	limonène (%)	γ -terpinène (%)
T_{ambiante}	100	100	100	100	100	100	100	100
150 °C	101	101	16,7	99,6	ND	156	98,9	71,2
170 °C	86,3	104	12,2	26,4	ND	176	61,0	0,44
190 °C	29,3	94,0	6,84	ND	ND	148	51,4	ND
250 °C	0,28	3,90	0,64	ND	ND	0,32	ND	ND
T_{ambiante} post- chauffe	96,7	96,4	49,6	83,9	ND	158	45,2	0,85

ND : non détecté

Dès 150 °C, les pourcentages des terpènes les plus réactifs (Tableau I-5) diminuent significativement. Seulement 16,7 % du β -myrcène et 71,2 % de γ -terpinène sont détectés à cette température, tandis que l' α -terpinène n'est déjà plus observé. Le p-cymène en revanche a tendance à augmenter, ce qui laisse penser à une transformation des terpènes en cette molécule. On remarque ensuite que plus la température augmente, plus la dégradation est importante. En effet, à 190 °C tous les composés, excepté le p-cymène, sont largement diminués par rapport à la référence, voire non détectés. Finalement, après la surchauffe du four à 250 °C, une analyse a été faite lors du retour à température ambiante. On peut alors constater que les pourcentages de certains composés (β -myrcène, 3-carène, limonène, γ -

terpinène) restent éloignés de leur valeur initiale. L' α -terpinène, quant à lui, n'est plus détecté. Ceci signifie que la surchauffe a pu dégrader la surface du tube. Le chauffage à long terme peut donc affecter l'état de la ligne d'échantillonnage en inox, ce qui expliquerait les différences entre les deux GCs dans la Figure VI-4. Il est également possible que cela se produise lors des analyses des monoterpènes avec des injecteurs chauffés à haute température.

Influence de la température du tube Téflon sur la mesure

Cette même expérience a été réalisée avec un tube en Téflon (PTFE) de longueur 1 m et de 1,6 mm de diamètre interne. Le nouveau chromatogramme de référence avec ce tube à température ambiante est présenté dans la Figure VI-7.

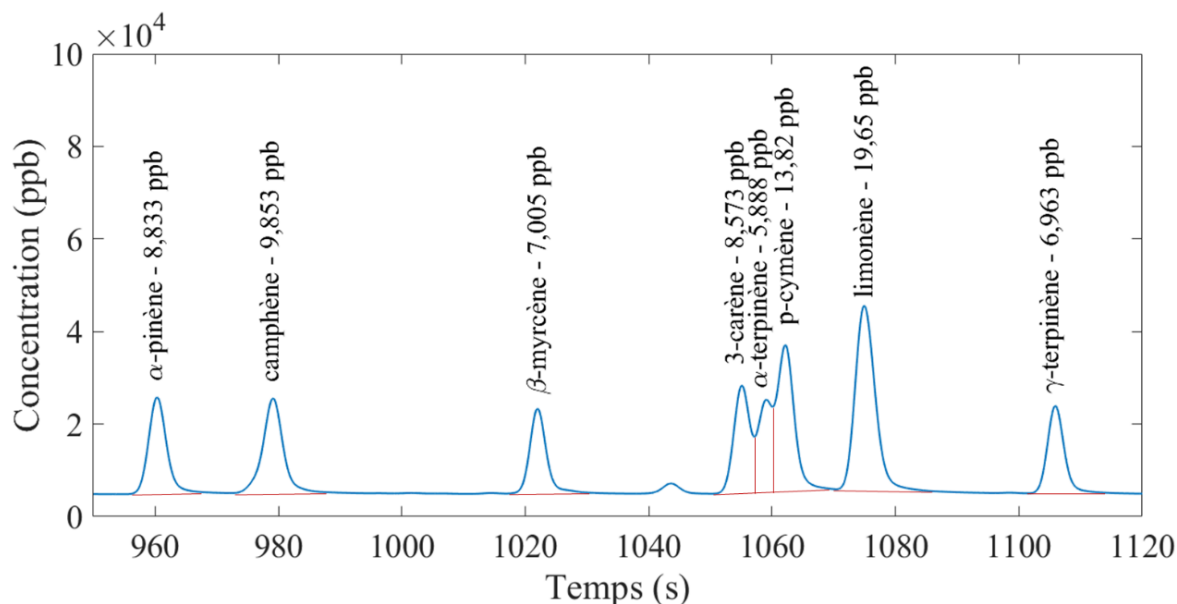


Figure VI-7 : Chromatogramme de référence avec tube en Téflon à température ambiante.

Ici, seules deux températures de four ont été testées (150 °C et 170 °C). La température de 150 °C a été maintenue pendant 5 cycles car le tube en Téflon relarguait un certain nombre de COV adsorbés à sa surface. Une fois le conditionnement du tube terminé, les analyses de la bouteille de terpènes ont été réalisées. Les pourcentages de terpènes par rapport à la référence sont présentés dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Pourcentages de terpènes détectés à différentes températures de tube en Téflon, par rapport à la référence (T_{ambiante})

	α -pinène (%)	camphène (%)	β -myrcène (%)	3-carène (%)	α -terpinène (%)	p-cymène (%)	limonène (%)	γ -terpinène (%)
T_{ambiante}	100	100	100	100	100	100	100	100
150 °C	100	100	104	100	104	102	103	104
170 °C	101	101	105	101	70,5	104	104	105

Avec le tube en Téflon chauffé à 150 °C, tous les terpènes sont conservés à ± 5 %. À 170 °C, seul l' α -terpinène diminue de 30 %. Cela signifie qu'un tube en Téflon chauffé jusqu'à

150 °C peut être utilisé pour la mesure des terpènes, tout en conservant un chauffage des lignes d'échantillonnage pour assurer la mesure des COsVs.

Les lignes d'échantillonnages en Téflon et en inox sont couramment utilisées pour la mesure de COVB [189,282]. L'inox porté à plus de 100 °C est notamment recommandé pour la destruction de l'ozone lors de l'échantillonnage par Hellén et al. [275]. Néanmoins, certaines études ont montré des résultats contrastés sur l'utilisation de l'inox. Tout d'abord, Arnts R. [283] a observé des effets significatifs de ce matériau à température ambiante lors de la mesure terpénoides oxygénés, mais n'a constaté que de très faibles impacts pour les monoterpènes suivants : α -pinène, camphène, β -pinène et limonène. Batterman et al. [284], ont reporté des pertes de monoterpènes importantes lors d'échantillonnages dans des canisters en inox électropolis. De Bortoli et al. [285], ont quant à eux observé une diminution significative de l' α -pinène lors de l'utilisation de grilles en inox conçues pour maintenir les phases d'adsorbant carbotrap. Le problème a ensuite été résolu en remplaçant cette pièce par de l'or.

Cependant, Hellén et al. [145] n'ont observé aucun impact sur les monoterpènes en testant différents matériaux (inox, inox enduit de verre, verre et Silconert 1000®) avec un piège en Tenax TA. L'étude des phases des pièges a néanmoins mis en évidence la perte du β -pinène et du terpinolène et la formation excessive de camphène, lors de l'utilisation des pièges en carbopack B. Enfin, l'étude de Helin et al. [286] n'a pas non plus mis en évidence de modifications des terpènes avec une ligne chauffée en inox à 150 °C et un piège en Tenax TA. L'hypothèse de la combinaison de la température de la ligne d'échantillonnage avec le matériau de la phase du piège utilisé pourrait donc être émise. Il semble en effet que les transformations des monoterpènes apparaissent principalement avec les pièges en noir de carbone (carbopack), comme c'est également le cas dans notre TD-GC-FID/MS.

Modification de l'instrument avec tube Téflon et tube Sulfinert®

Pour terminer cette étude, les lignes d'échantillonnages en inox chauffées à 130 °C du TD-GC-FID/MS ont été remplacées par une ligne en Téflon, puis par une ligne en Sulfinert® (traitement interne d'un tube en acier inoxydable) portées à 130 °C. Les tubulures dans le four du système d'étalonnage ont également été remplacées dans la mesure du possible par du Téflon.

Dans le dispositif expérimental utilisé pour HECTIC, quatre monoterpènes (α -pinène, β -pinène, 3-carène, limonène) et le β -caryophyllène ont été injectés dans HELIOS. L'humidité relative était d'environ 40 %. Les chromatogrammes des lignes en inox (a), en Téflon (b) et en Sulfinert® (c) introduites dans l'instrument sont présentées dans la Figure VI-8.

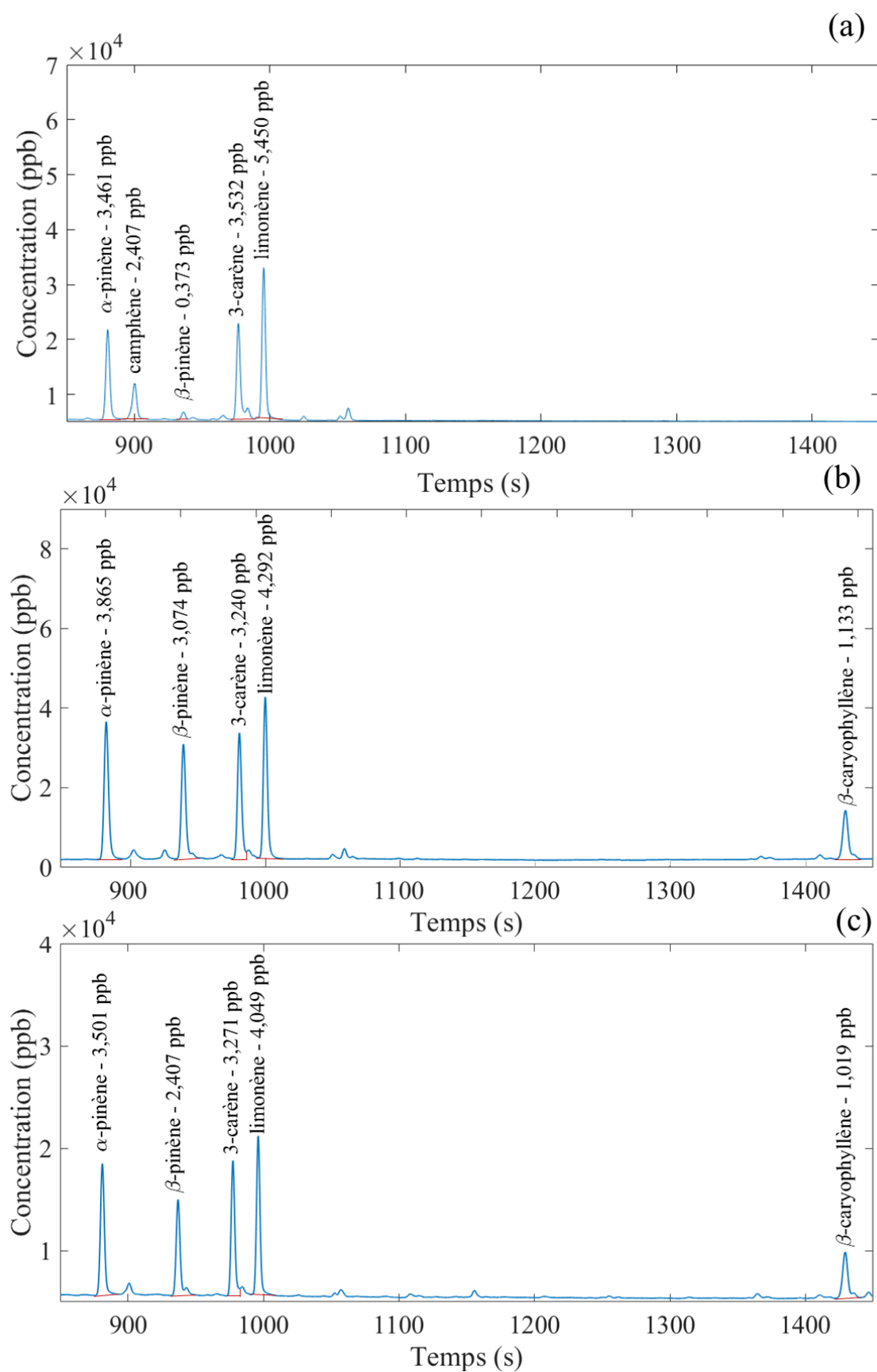


Figure VI-8 : Chromatogrammes des terpènes échantillonnés avec les lignes chauffées en inox (a), en Téflon (b) et en Sulfinert (c)

Les résultats montrent que ces deux matériaux permettent de détecter le β -pinène à 60 % pour le tube en Sulfinert et 77 % pour celui en Téflon. Le β -caryophyllène est détecté dans les deux cas. Il est néanmoins difficile d'évaluer son pourcentage de recouvrement, dans la mesure où ce composé est difficilement vaporisé et peut se condenser à différents endroits du dispositif expérimental. Le tube en Téflon chauffé à 130 °C semble donc être une bonne alternative pour la détection des terpènes avec le TD-GC(C6-C16)-FID/MS.

VI.3.2 Influence de l'ozone sur la mesure des terpènes

La campagne d'inter-comparaison HECTIC a permis de mettre en lumière l'influence de l'ozone sur la mesure des terpènes pour le TD-GC(C6C16)-FID/MS. Quelques expériences complémentaires ont été réalisées afin de mieux caractériser le phénomène.

Caractérisation du problème analytique

Le même dispositif expérimental que lors de la campagne a été utilisé pour ces expériences. Cependant, seul le limonène a été injecté dans HELIOS. Deux TD-GC(C6C16)-FID semblables ont été déployés. Les lignes d'échantillonnage et le four du système d'étalonnage du premier étaient chauffés, tandis que celles du second étaient à température ambiante. Deux concentrations d'ozone (40 ppb et 100 ppb) ont été injectées dans le dispositif. La Figure VI-9 montre les concentrations en limonène des GCs chauffé (bleu) et non chauffé (vert) lorsque ces deux concentrations en ozone sont injectées. Sont également présentés dans cette figure les écarts relatifs entre les concentrations expérimentales et théoriques.

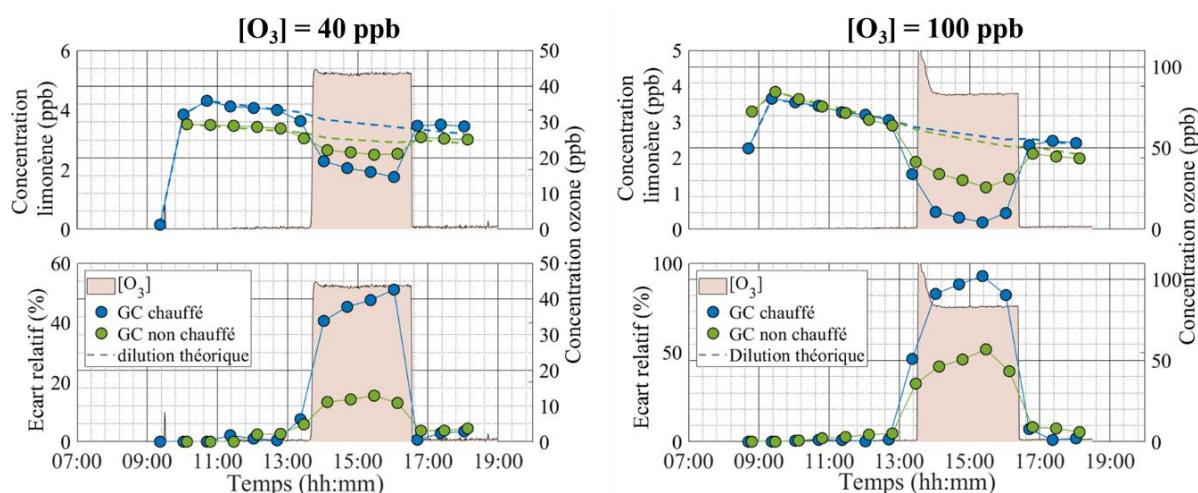


Figure VI-9 : Evolution de la concentration expérimentale et théorique en limonène des GCs chauffé (bleu) et non chauffé (vert) avec l'écart relatif qui en résulte à 40 ppb et 100 ppb d'ozone

Avec cette étude complémentaire, on constate d'impact de l'ozone sur la mesure du limonène. En effet, dès l'injection de l'ozone à 40 ppb et à 100 ppb, la concentration en limonène chute et s'écarte de la concentration théorique. En revanche, lors de l'arrêt de la génération d'ozone, la concentration en limonène mesurée retrouve les niveaux de concentrations attendus. On note logiquement que plus la concentration en ozone est grande, plus les écarts observés sont importants, avec jusqu'à 50 % de perte dans le cas du GC non chauffé et 90 % pour le GC chauffé. On constate aussi que le chauffage du GC semble avoir

un effet non négligeable sur l'impact de l'ozone pour la mesure du limonène. Cette observation concorde avec celle faite lors que la campagne HECTIC (section V.4.3).

Influence de la température de la ligne sur l'impact de l'ozone

Pour déterminer qui de la température de la ligne d'échantillonnage ou de l'état d'usure de l'appareil agit le plus sur l'effet de l'ozone, la même expérience que précédemment a été réalisée en faisant varier le chauffage des deux GCs. Le résultat, représenté par l'écart relatif maximum entre la concentration expérimentale et théorique du limonène à 40 ppb d'ozone, est présenté dans la Figure VI-10.

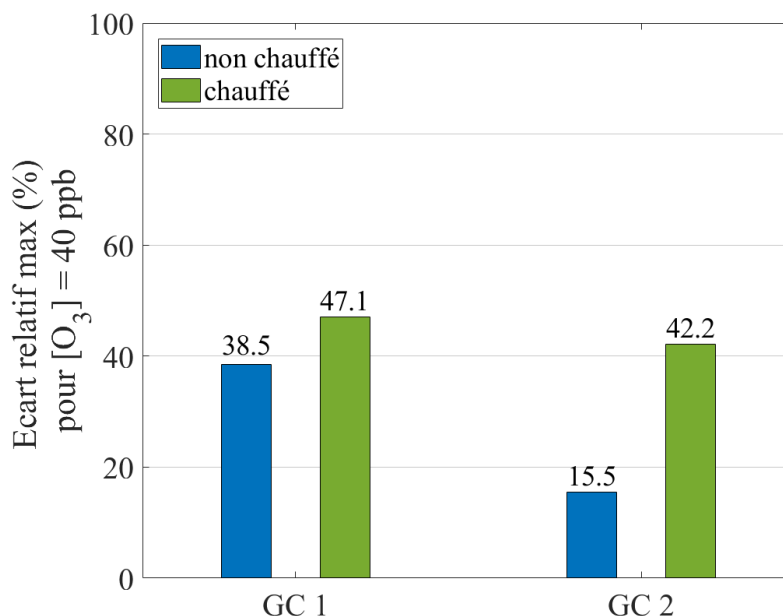


Figure VI-10 : Ecart relatif maximum entre les concentrations expérimentale et théorique à 40 ppb d'O₃ du GC 1 et du GC 2 lorsque ceux-ci sont chauffés ou non.

Cette figure montre que lorsque que les lignes d'échantillonnages sont chauffées, l'effet de l'ozone sur le limonène est supérieur à 40 % pour les deux GCs. En revanche, lorsque les lignes sont à température ambiante, l'écart est nettement plus faible pour le GC 2 (15,5 %) que pour le GC 1 (38,5 %). Il semble encore une fois que l'état d'usure du matériau en inox et/ou du piège soient des facteurs important dans la dégradation de certains composés par l'ozone.

VI.3.3 Recommandations pour la fabrication d'un TD-GC-FID/MS en ligne adapté à l'analyse des terpènes

D'après ces études, il est possible de formuler quelques recommandations pour la fabrication d'un TD-GC-FID/MS en ligne capable de mesurer les terpènes avec la meilleure fiabilité possible. Tout d'abord, la campagne HECTIC a pu montrer que les GCs sont des instruments qui, lorsque bien étalonnés, peuvent mesurer les terpènes avec une incertitude maximum de 14,0 % (section V.4.6). Cependant, il a également été montré que certains de ces instruments nécessitent quelques modifications pour améliorer leurs performances pour la mesure de ces composés. Cela concerne les TD-GC(C6C16)-FID qui possèdent des lignes d'échantillonnage chauffées afin de rendre possible l'analyse des COsVs. Ces lignes sont en

acier inoxydable et sont portées à 130 °C. A cette température, et avec un piège en noir de carbone, il a été montré que certains monoterpènes (comme le β -pinène,) s'isomérisent et se dégradent, faussant ainsi leur quantification. En remplaçant l'inox par du Téflon, les monoterpènes ne sont plus affectés par le chauffage de la ligne d'échantillonnage jusqu'à une température de 150 °C. Il est également préconisé de remplacer dans la mesure du possible les tubulures en inox placées dans l'analyseur par du Téflon ou par un matériau inerte (par exemple Sulfinert). Hellén et al. [275], recommandent l'utilisation de lignes d'échantillonnage chauffées en inox pour détruire l'ozone avant l'analyse des terpènes. Cependant, dans notre cas, nous avons pu montrer que l'usure de ces tubes pouvait générer des problèmes de quantification de ces composés. Or, il a également été mis en évidence que l'ozone peut avoir un effet non négligeable sur la détection des monoterpènes en ligne. C'est pourquoi nous préférons l'ajout d'un « *scrubber* » d'ozone (de type KI [263]) dont l'efficacité a pu être montrée lors de la campagne d'inter-comparaison HECTIC. Aussi, d'après les résultats de la campagne, il semblerait que le temps d'échantillonnage puisse avoir un impact sur la réaction de l'ozone avec les terpènes adsorbés sur le piège. L'importance de ce paramètre doit encore être vérifiée dans des études futures. On peut néanmoins supposer qu'un temps d'échantillonnage plus court minimise l'effet de l'ozone. Nous recommandons donc pour finir, d'optimiser le plus possible ce temps (~ 10 minutes).

VI.4 Conclusions et perspectives

Les études effectuées au cours de cette thèse ont permis d'apporter certaines modifications au TD-GC-FID/MS.

Dans un premier temps, la partie logiciel de l'analyseur a été optimisée. L'algorithme de retraitement de données initialement implanté dans le logiciel VistaMS (V1) a été comparé avec un nouveau programme développé et validé lors de ce travail (V2). Il a été montré que ces deux algorithmes permettent de gagner du temps sur le retraitement. En revanche, comme la robustesse et la répétabilité de l'analyse des données est un des principaux défis de la mesure d'air ambiant, deux jeux de données avec des niveaux de concentrations différents (air intérieur et extérieur) ont été utilisés pour évaluer leur efficacité. Bien que V1 ait fourni des résultats satisfaisants pour des concentrations de l'ordre du ppb, il a montré ses limites en dessous de 0,5 ppb. V2, quant à lui, prend en compte les limites de détection de chaque détecteur ; il est donc plus apte à l'analyse des faibles concentrations. De plus, cet algorithme étant relié aux études de performance de l'instrument, sa fiabilité en est améliorée. Pour poursuivre le travail sur V2, l'ajout d'une évaluation automatique des incertitudes associées aux différentes étapes de l'algorithme permettrait de relier les erreurs dues à la qualité de l'étalonnage de la substance. L'identification automatique des sources potentielles des composés détectés pourrait également être une perspective possible pour poursuivre le travail. Cela permettrait en effet aux utilisateurs moins familiers avec la chimie atmosphérique de mieux interpréter les résultats fournis par l'instrument. Finalement, l'implantation de cet algorithme (aujourd'hui sur Matlab) directement dans le logiciel VistaMS de l'instrument sera la prochaine étape à mettre en œuvre pour l'optimisation de la partie logiciel du TD-GC-FID/MS.

Dans un second temps, la campagne de mesures de terrain ACROSS et celle d'inter-comparaison HECTIC ont permis d'apporter des modifications aux modules analytiques afin de fiabiliser les TD-GC(C6C16)-FID/MS pour la mesure des terpènes dans l'air ambiant. Les

expériences complémentaires qui ont été présentées dans ce chapitre ont permis de montrer que les lignes d'échantillonnages en acier inoxydable chauffées à 130 °C ne sont pas adaptées pour analyser les monoterpènes. Remplacer ces lignes par des tubes en Teflon permet de réduire considérablement le problème d'isomérisation de certains monoterpènes induit par l'activation de la surface de l'inox par la chaleur. Pour répondre au questionnement sur l'influence de la phase du piège sur l'effet de l'inox chauffé, ces mêmes expériences pourraient être réalisées avec des pièges en Tenax TA.

Des essais sur l'impact de l'ozone à deux concentrations (40 et 100 ppb) ont quant à eux mis en évidence des problèmes de détection du limonène. Ceux-ci sont de l'ordre de 40 % lorsque les lignes d'échantillonnages en inox étaient chauffées, ce qui met ce matériau encore une fois en cause. Il sera donc nécessaire de réaliser ce test avec le Teflon porté à haute température pour vérifier si celui-ci permet de réduire la réaction entre l'ozone et les monoterpènes. L'influence du temps d'échantillonnage sur la réactivité de l'ozone sera également à étudier pour voir s'il est possible de minimiser ce phénomène en réduisant le temps d'interaction entre l'ozone et les composés échantillonnés. Pour cela, il s'agira de préparer différentes méthodes de mesure du TD-GC-FID/MS avec plusieurs temps d'échantillonnages et de faire l'expérience dans HELIOS avec plusieurs concentrations en ozone (20, 40, 60, 80 ppb). Si une amélioration est observée avec un temps plus court, ce paramètre pourrait être optimisé pour le développement d'un instrument adapté à la mesure des terpènes. Enfin, si cela n'est pas suffisant et que le problème de détection des monoterpènes est toujours significatif, l'ajout d'un « *scrubber* » d'ozone sera indispensable en campagnes de mesures extérieures pour assurer la destruction de l'ozone avant l'échantillonnage des composés.

Pour conclure, nous avons constaté que les paramètres les plus significatifs à changer afin d'améliorer le système, sont la ligne d'échantillonnage et les tubulures en inox, en particulier lorsque ce matériau est chauffé. Pour rendre l'instrument plus fiable pour l'analyse des terpènes, nous recommandons donc l'utilisation du Teflon, beaucoup moins sensible à la température. Enfin, deux derniers paramètres pourront être considérés pour approfondir l'étude. Le temps d'échantillonnage, si son importance est mise en évidence, sera à optimiser. En outre, la température aujourd'hui très élevée (200 °C) à l'intérieur du système pourrait également être réduite à une valeur optimale, empêchant ainsi la condensation des composés les moins volatils tout en évitant la transformation ou la destruction des terpènes.

Conclusion générale

L'un des principaux objectifs de cette thèse était d'optimiser un chromatographe gazeux à désorption thermique avec double détection FID et MS (TD-GC-FID/MS) pour la mesure de composés organiques volatils atmosphériques. L'instrument a ensuite été déployé dans deux campagnes de mesures, sur le terrain (campagne ACROSS) et au laboratoire (campagne HECTIC).

L'auto TD-GC-FID/MS est un instrument conçu pour la mesure en ligne de COV possédant entre 2 et 16 atomes de carbone. Composé d'une baie contenant deux modules TD-GC-FID, chacun conçu pour la mesure de C_2 à C_6 et de C_6 à C_{16} , sa particularité se trouve dans le couplage d'un des deux modules à un spectromètre de masse simple quadripôle. Cette détection en parallèle entre le FID et le MS, rend cet appareil unique pour la mesure de COV en ligne.

Pour réaliser l'étude de ce système, celui-ci nécessitait une préparation et une validation afin de rendre son utilisation fiable pour les campagnes futures. Un état des lieux des recommandations et des normes existantes pour la mesure des COV dans l'air ambiant a tout d'abord été fait. La norme relative à la mesure de COV dans l'air, publiée par le gouvernement chinois a été sélectionnée pour la validation du TD-GC-FID/MS, car elle a été spécifiquement adaptée à la mesure en ligne et en continu. Cette méthode a en revanche été développée uniquement pour la mesure d'hydrocarbures non méthaniques. C'est pourquoi nous avons décidé d'ajouter à cette liste des composés organiques volatils oxygénés et des composés halogénés afin d'étendre la validation à une plus grande gamme de molécules.

A partir de cette méthode, les études de performances de l'instrument ont été réalisées pour 85 COV. Les paramètres de validation ont été évalués pour chaque composé sur les deux détecteurs. Les résultats ont tout d'abord montré que les réponses des deux détecteurs étaient linéaires pour tous les composés ($R \geq 0,98$). La répétabilité, ainsi que l'exactitude, ont été calculées à 4 ppb. Pour le FID, tous les composés ont montré une bonne répétabilité ($\leq 10\%$), tandis que 97 % ont passé ce critère en MS. L'exactitude de la quantification de toutes les molécules incluses dans la norme était supérieure au critère de 90 %. En revanche, quelques écarts ont pu être notés pour les COVO et pour les composés halogénés. L'étude des limites de détection a quant à elle montré que le FID était globalement plus sensible que le MS. Une fois encore, tous les composés de la norme ont passé le critère de 0,1 ppb, mais les molécules complémentaires (COVO et halogénés) étaient parfois plus difficilement détectables (dans 25 % des cas).

La validation de l'instrument a permis de mettre en évidence que les deux détecteurs avaient une bonne complémentarité. Or, le couplage en parallèle du FID et du MS augmente considérablement le temps de traitement des données. L'automatisation de ce traitement s'est donc révélée nécessaire pour l'optimisation de cet appareil. C'est dans ce but que trois versions d'un programme de sélection automatique entre le résultat du FID ou du MS ont été évaluées. Le premier algorithme (appelé V1), directement implémenté dans le logiciel de retraitement de l'instrument (VistaMS), s'est avéré fiable lors des études à 4 ppb. Le second algorithme (V1 opti) n'a pas donné de résultats concluants a été abandonné. Le dernier algorithme (V2) a quant à lui été intégralement développé sur le logiciel Matlab. Ce programme est nourri par les résultats des études de performances de chaque détecteur. Il a montré, tout comme V1, une grande fiabilité avec les résultats à 4 ppb. Bien que ces deux versions aient

fourni des résultats similaires à 4 ppb, V1 a montré ses limites aux concentrations inférieures à 0,5 ppb contrairement à V2. Ce dernier est donc plus apte à assurer des résultats fiables lors des mesures d'air ambiant, en particulier à l'extérieur où des concentrations proches de la centaine de ppt sont parfois mesurées.

Le TD-GC-FID/MS a ensuite été déployé lors de la campagne de mesure ACROSS (Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt), ce qui a aussi permis de poursuivre son évaluation. L'instrument avait comme objectif la mesure des COV d'origine anthropique et biogénique sur le site de la forêt de Rambouillet au-dessus de la canopée. Pour s'assurer de la fiabilité des mesures, le système a été contrôlé tout au long de la campagne. Celui-ci a eu un taux de fonctionnement supérieur à 80 % et une stabilité comprise entre 2 % et 16 % selon le détecteur. L'étude de la composition gazeuse de l'atmosphère, alimentée par les mesures du TD-GC-FID/MS a permis d'identifier des masses d'air anthropisées, des journées de forte oxydation et quelques sources de COV détectés pendant la campagne. ACROSS ayant rassemblé de nombreux laboratoires, différents appareils de mesure de COV ont été déployés. Ils étaient de deux types, les PTR-ToF-MS et les TD-GC. Une étude comparative des résultats de chacun d'entre eux a montré que les mesures de composés aromatiques et d'isoprène étaient corrélées. En revanche, les monoterpènes ont montré un fort désaccord entre les deux techniques. Pour investiguer les paramètres ayant pu causer un tel désaccord, une campagne d'inter-comparaison en laboratoire a donc été organisée.

Cette campagne a eu lieu dans la chambre HELIOS du laboratoire ICARE. Nommée HECTIC (HElios Campaign Terpene Instrumental Comparison), elle avait pour objectif de comparer la capacité des deux techniques (PTR-ToF-MS et TD-GC) à mesurer les monoterpènes sous différentes conditions ambiantes. Le dispositif expérimental a été mis au point spécifiquement pour cette campagne. Pour cela, des pièces ont été conçues sur mesure, la génération de l'humidité et de l'ozone ont été contrôlées et optimisées et les paramètres physico-chimiques ont été étudiés. La campagne s'est déroulée sur cinq jours. La première étude consistait en une simple injection de cinq terpènes : l'isoprène, l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et le limonène. La mesure de leur somme a révélé une plus grande disparité et des valeurs plus éloignées de la cible pour les PTR-ToF-MS. Ces incertitudes peuvent être dues à des différences dans leurs étalonnages, leurs méthodes de quantification, ou dans le paramétrage des instruments (valeurs E/N, monoterpène référent,...). Les TD-GC sont quant à eux en plus grande capacité de se rapprocher des valeurs cibles pour la somme des MT. En revanche, le résultat de la quantification de chaque terpène était beaucoup plus disparate. Leur isomérisation, amplifiée par les matériaux utilisés et le chauffage de certains TD-GC, en est la cause. Il a notamment été montré que l'inox à haute température réduisait considérablement la détection du β -pinène qui s'isomérisait majoritairement en camphène. La variation de l'humidité n'a eu que très peu d'effet sur les mesures de la somme des MT. Leur spéciation était cependant affectée ce qui indique une fois encore une isomérisation. L'impact de l'ozone à 40 et 100 ppb n'a pas eu d'effet sur les PTR-ToF-MS qui n'ont pas de période de préconcentration durant laquelle une réaction pourrait se produire. Il a en revanche été montré pour les TD-GC que l'ozone peut réagir avec certains monoterpènes lorsque ceux-ci sont adsorbés sur le piège pendant l'échantillonnage. C'est le cas du 3-carène et du limonène. Une fois encore, le matériau et la température exacerbent la réactivité et l'impact de l'ozone. Enfin, des composés tels que le MBO, le linalol et l' α -terpinéol ont été injectés dans le dispositif expérimental et interfèrent de façon très significative avec les mesures PTR-ToF-MS de monoterpènes. Ces expériences montrent donc que les TD-GCs peuvent sous-estimer les mesures, notamment à cause de l'ozone. Les PTR-ToF-MS quant à eux surestiment leurs

résultats lorsque des interférents sont présents. Ceci pourrait en partie expliquer les désaccords observés lors de la campagne de Rambouillet. Si les faibles concentrations en linalol mesurées pendant la campagne ne peuvent pas avoir une forte influence sur les mesures de monoterpènes, il se pourrait que d'autres espèces organiques non identifiées puissent générer des interférences. Il est cependant peu probable que seuls ces paramètres puissent expliquer la telle disparité observée pendant ACROSS.

Finalement, à partir des conclusions tirées des deux campagnes, des modifications ont été apportées au TD-GC-FID/MS. Des expériences complémentaires ont confirmé que l'inox chauffé à 130 °C n'était pas adapté pour l'analyse des terpènes dans l'air. En remplaçant ces lignes par du Téflon, le problème d'isomérisation et de transformation des monoterpènes est considérablement réduit. Ces expériences ont également confirmé que l'impact de l'ozone est intensifié par l'inox chauffé.

Pour poursuivre ces travaux, le programme de retraitement de données V2 ayant été développé lors de cette thèse pourrait être amélioré en l'alimentant par l'évaluation automatique des incertitudes selon le niveau d'étalonnage de la substance détectée. Une évaluation automatique des sources d'émissions possibles des composés pourrait également permettre de rendre ce genre d'instrument plus accessible aux utilisateurs extérieurs au domaine des sciences atmosphériques. Dans la mesure où ce programme augmente la fiabilité du traitement automatique par rapport à V1, en particulier aux faibles concentrations, son implantation dans une nouvelle version du logiciel de l'instrument (VistaMS) sera faite.

Pour améliorer la capacité de cet instrument à l'analyse d'un grand nombre de COV dans l'air ambiant, notamment des terpènes, les lignes d'échantillonnages en inox chauffées à 130 °C devront être remplacées par du Téflon. Une étude de l'importance du temps d'échantillonnage sur l'influence de l'ozone sur la mesure sera également un paramètre important à étudier pour améliorer ce système. Il faudra aussi envisager l'ajout d'un « *scrubber* » d'ozone lorsque cela s'avérera nécessaire, et étudier son impact sur les autres familles de composés mesurés avec le TD-GC-FID/MS.

Concernant les mesures des terpènes par les TD-GCs connectés au manifold lors de la campagne ACROSS, une hypothèse sur l'influence du très grand débit de pompage de l'air (1200 L.min⁻¹) avait été émise. Il est malheureusement très complexe de reproduire de telles conditions en laboratoire. Un montage permettant de faire varier différents débits de pompage en observant l'effet sur la détection des monoterpènes pourrait néanmoins être mis en place afin de vérifier cette hypothèse.

Enfin, un travail sur les composés organiques volatils oxygénés légers, encore difficiles à mesurer avec le TD-GC-FID/MS en conditions réelles, pourrait permettre d'étendre encore la fiabilisation de ce système à une plus large gamme de COV. Un module spécifique à la mesure de COVO légers (méthanol, éthanol, acétone, isopropanol et oxyde d'éthylène) est notamment testé depuis plusieurs mois par Chromatotec®, en collaboration avec plusieurs laboratoires universitaires.

Le développement d'instruments spécifiques à certaines familles de COV (terpènes, COVO,...) semblerait être la solution la plus à même d'assurer des mesures fiables de ces composés dans l'air ambiant.

Références :

- [1] J.A. Logan, M.J. Prather, S.C. Wofsy, M.B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res. Oceans* 86 (1981) 7210–7254. <https://doi.org/10.1029/JC086iC08p07210>.
- [2] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NOV, *Atmos. Environ.* (2000).
- [3] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Third Edition, Wiley, 2016.
- [4] B.J. Finlayson-Pitts, J.N.J. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere_ Theory, Experiments, and applications*, Academic Press, 2000.
- [5] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book*, 2019.
- [6] J.-B.J. Fourier, Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires, *Mém. Académie Sci. Inst. Fr.* (1827) 569–604.
- [7] X.-L. Yue, Q.-X. Gao, Contributions of natural systems and human activity to greenhouse gas emissions, *Adv. Clim. Change Res.* 9 (2018) 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2018.12.003>.
- [8] S. Dewan, A. Lakhani, Tropospheric ozone and its natural precursors impacted by climatic changes in emission and dynamics, *Front. Environ. Sci.* 10 (2022) 1007942. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1007942>.
- [9] US EPA, Greenhouse Gas (GHG) Emissions and Removals, EPA U. S. Environ. Prot. Agency (2020). <https://www.epa.gov/ghgemissions>.
- [10] L. Bruhwiler, S. Basu, J.H. Butler, A. Chatterjee, E. Dlugokencky, M.A. Kenney, A. McComiskey, S.A. Montzka, D. Stanitski, Observations of greenhouse gases as climate indicators, *Clim. Change* 165 (2021) 12. <https://doi.org/10.1007/s10584-021-03001-7>.
- [11] ACTRIS France, GT6 – GAZ TRACES RÉACTIFS IN-SITU, Actris Fr. (2021). <https://www.actris.fr/>.
- [12] P. Sicard, A. Anav, A. De Marco, E. Paoletti, Projected global ground-level ozone impacts on vegetation under different emission and climate scenarios, *Atmospheric Chem. Phys.* 17 (2017) 12177–12196. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12177-2017>.
- [13] K.H. Bates, D.J. Jacob, An Expanded Definition of the Odd Oxygen Family for Tropospheric Ozone Budgets: Implications for Ozone Lifetime and Stratospheric Influence, *Geophys. Res. Lett.* 47 (2020) e2019GL084486. <https://doi.org/10.1029/2019GL084486>.
- [14] R. Atkinson, Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with Organic Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (1991) 459–507. <https://doi.org/10.1063/1.555887>.
- [15] S.S. Brown, J. Stutz, Nighttime radical observations and chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6405. <https://doi.org/10.1039/c2cs35181a>.
- [16] R.F. Lee, Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils, *Spill Sci. Technol. Bull.* 8 (2003) 157–162. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00015-X).
- [17] B. Sportisse, *Pollution atmosphérique: des processus à la modélisation*, Springer, Paris Berlin Heidelberg [etc.], 2007.
- [18] M.L. Bell, D.L. Davis, Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution., *Environ. Health Perspect.* 109 (2001) 389–394.

- [19] A.J. Haagen-Smit, Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1342–1346. <https://doi.org/10.1021/ie50510a045>.
- [20] D. Fowler, P. Brimblecombe, J. Burrows, M.R. Heal, P. Grennfelt, D.S. Stevenson, A. Jowett, E. Nemitz, M. Coyle, X. Liu, Y. Chang, G.W. Fuller, M.A. Sutton, Z. Klimont, M.H. Unsworth, M. Viero, A chronology of global air quality, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 378 (2020) 20190314. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0314>.
- [21] IPCC, Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)], Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva, Switzerland, 2023. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>.
- [22] World Health Organization, Accelerating action for clean air, clean energy access and climate change mitigation, (2024). https://cdn.who.int/media/docs/default-source/air-pollution-documents/air-quality-and-health/concept-note-2nd-air-pollution-conference-final.pdf?sfvrsn=ceb5cf79_17&download=true (accessed July 16, 2024).
- [23] EEA, Harm to human health from air pollution in Europe: burden of disease 2023, (2023). <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/air-pollution>.
- [24] Santé Publique France, Impact de la pollution de l'air ambiant sur la mortalité en France métropolitaine : réduction en lien avec le confinement du printemps 2020 et nouvelles données sur le poids total pour la période 2016-2019, 2021. <https://www.santepubliquefrance.fr/>.
- [25] A.R. Ravishankara, Introduction: Atmospheric Chemistry Long-Term Issues, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4505–4508. <https://doi.org/10.1021/cr020463i>.
- [26] R. Koppmann, Volatile Organic Compounds in the atmosphere, 1st ed., Blackwell Publishing, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470988657.fmatter>.
- [27] Article R224-48 - Code de l'environnement, 2010.
- [28] NF ISO 16000-6, Indoor air: Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, AFNOR, 2021.
- [29] Y. Cui, B. Liu, Y. Yang, S. Kang, F. Wang, M. Xu, W. Wang, Y. Feng, P.K. Hopke, Primary and oxidative source analyses of consumed VOCs in the atmosphere, *J. Hazard. Mater.* 476 (2024) 134894. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134894>.
- [30] L. Huang, B. Zhao, S. Wang, X. Chang, Z. Klimont, G. Huang, H. Zheng, J. Hao, Global Anthropogenic Emissions of Full-Volatility Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 57 (2023) 16435–16445. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04106>.
- [31] CITEPA, Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques. Bilan des émissions en France de 1990 à 2022, Secten, 2023. https://www.citepa.org/wp-content/uploads/publications/secten/2023/Citepa_Secten_ed2023_v1.pdf (accessed July 17, 2024).
- [32] G. Huang, R. Brook, M. Crippa, G. Janssens-Maenhout, C. Schieberle, C. Dore, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, R. Friedrich, Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012, *Atmospheric Chem. Phys.* 17 (2017) 7683–7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>.
- [33] T. Chen, I.J. Simpson, D.R. Blake, F.S. Rowland, Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago Air Quality, *Geophys. Res. Lett.* 28 (2001) 2193–2196. <https://doi.org/10.1029/2000GL012703>.

- [34] J.G. Watson, J.C. Chow, E.M. Fujita, Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1567–1584. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00461-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00461-1).
- [35] A. Boynard, A. Borbon, T. Leonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, N. Locoge, Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: Implication on emission ratios, *Atmos. Environ.* 82 (2014) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.039>.
- [36] M.O. Andreae, P. Merlet, Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Glob. Biogeochem. Cycles* 15 (2001) 955–966. <https://doi.org/10.1029/2000GB001382>.
- [37] G. Legreid, J.B. Lööv, J. Staehelin, C. Hueglin, M. Hill, B. Buchmann, A.S.H. Prevot, S. Reimann, Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 8409–8423. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.026>.
- [38] J. Ou, J. Zheng, R. Li, X. Huang, Z. Zhong, L. Zhong, H. Lin, Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China, *Sci. Total Environ.* 530–531 (2015) 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.062>.
- [39] C.M. Trudinger, D.M. Etheridge, G.A. Sturrock, P.J. Fraser, P.B. Krummel, A. McCulloch, Atmospheric histories of halocarbons from analysis of Antarctic firn air: Methyl bromide, methyl chloride, chloroform, and dichloromethane, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 109 (2004) 2004JD004932. <https://doi.org/10.1029/2004JD004932>.
- [40] A.B. Guenther, X. Jiang, C.L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L.K. Emmons, X. Wang, The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geosci. Model Dev.* 5 (2012) 1471–1492. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>.
- [41] P. Messina, J. Lathièrre, K. Sindelarova, N. Vuichard, C. Granier, J. Ghattas, A. Cozic, D.A. Hauglustaine, Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters, *Atmospheric Chem. Phys.* 16 (2016) 14169–14202. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>.
- [42] K. Sindelarova, C. Granier, I. Bouarar, A. Guenther, S. Tilmes, T. Stavrou, J.-F. Müller, U. Kuhn, P. Stefani, W. Knorr, Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmospheric Chem. Phys.* 14 (2014) 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>.
- [43] A. Mellouki, T.J. Wallington, J. Chen, Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3984–4014. <https://doi.org/10.1021/cr500549n>.
- [44] D.C. Oderbolz, S. Aksoyoglu, J. Keller, I. Barnpadimos, R. Steinbrecher, C.A. Skjøth, C. Plaß-Dülmer, A.S.H. Prévôt, A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: improved seasonality and land-cover, *Atmospheric Chem. Phys.* 13 (2013) 1689–1712. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1689-2013>.
- [45] A. Guenther, C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100 (1995) 8873–8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>.
- [46] A. Arneth, R.K. Monson, G. Schurgers, Ü. Niinemets, P.I. Palmer, Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?, *Atmospheric Chem. Phys.* 8 (2008) 4605–4620. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4605-2008>.

- [47] A.B. Guenther, P.R. Zimmerman, P.C. Harley, R.K. Monson, R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 98 (1993) 12609–12617. <https://doi.org/10.1029/93JD00527>.
- [48] J. Chen, J. Tang, X. Yu, Environmental and physiological controls on diurnal and seasonal patterns of biogenic volatile organic compound emissions from five dominant woody species under field conditions, *Environ. Pollut.* 259 (2020) 113955. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113955>.
- [49] F. Fehsenfeld, J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A.B. Guenther, C.N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, P. Zimmerman, Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Glob. Biogeochem. Cycles* 6 (1992) 389–430. <https://doi.org/10.1029/92GB02125>.
- [50] J. Williams, J.M. Roberts, F.C. Fehsenfeld, S.B. Bertman, M.P. Buhr, P.D. Goldan, G. Hübner, W.C. Kuster, T.B. Ryerson, M. Trainer, V. Young, Regional ozone from biogenic hydrocarbons deduced from airborne measurements of PAN, PPN, and MPAN, *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997) 1099–1102. <https://doi.org/10.1029/97GL00548>.
- [51] J.H. Kroll, N.L. Ng, S.M. Murphy, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1869–1877. <https://doi.org/10.1021/es0524301>.
- [52] M. Riva, S.H. Budisulistiorini, Z. Zhang, A. Gold, J.D. Surratt, Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol, *Atmos. Environ.* 130 (2016) 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.027>.
- [53] F. Loreto, M. Dicke, J. Schnitzler, T.C.J. Turlings, Plant volatiles and the environment, *Plant Cell Environ.* 37 (2014) 1905–1908. <https://doi.org/10.1111/pce.12369>.
- [54] D. Tholl, Biosynthesis and Biological Functions of Terpenoids in Plants, in: J. Schrader, J. Bohlmann (Eds.), *Biotechnol. Isoprenoids*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 63–106. https://doi.org/10.1007/10_2014_295.
- [55] M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chem. Phys.* 9 (2009) 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>.
- [56] M.R. McGillen, W.P.L. Carter, A. Mellouki, J.J. Orlando, B. Picquet-Varraut, T.J. Wallington, Database for the kinetics of the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Earth Syst. Sci. Data* 12 (2020) 1203–1216. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1203-2020>.
- [57] J.G. Calvert, Test of the theory of ozone generation in Los Angeles atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 10 (1976).
- [58] A. Kansal, Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.048>.
- [59] P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M.L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R.S. Blake, K. Carslaw, O.R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G.J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H.C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I.S.A. Isaksen, M.E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M.G. Lawrence, J.D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N.

- Moussiopoulos, J.J. Orlando, C.D. O'Dowd, P.I. Palmer, D.D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Pöschl, A.S.H. Prévôt, C.E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G.R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, Ch. Vlachokostas, R. von Glasow, Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 5268–5350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>.
- [60] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbat, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$), *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>.
- [61] D. Stone, L.K. Whalley, D.E. Heard, Tropospheric OH and HO₂ radicals: field measurements and model comparisons, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6348. <https://doi.org/10.1039/c2cs35140d>.
- [62] J. Lelieveld, S. Gromov, A. Pozzer, D. Taraborrelli, Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, *Atmospheric Chem. Phys.* 16 (2016) 12477–12493. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>.
- [63] Y. Matsumi, M. Kawasaki, Photolysis of Atmospheric Ozone in the Ultraviolet Region, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4767–4782. <https://doi.org/10.1021/cr0205255>.
- [64] J. Kleffmann, T. Gavriloaiei, A. Hofzumahaus, F. Holland, R. Koppmann, L. Rupp, E. Schlosser, M. Siese, A. Wahner, Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) 2005GL022524. <https://doi.org/10.1029/2005GL022524>.
- [65] M.E. Monge, B. D'Anna, L. Mazzi, A. Giroir-Fendler, M. Ammann, D.J. Donaldson, C. George, B.J. Finlayson-Pitts, Light changes the atmospheric reactivity of soot, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107 (2010) 6605–6609.
- [66] Y. Liu, C. Han, J. Ma, X. Bao, H. He, Influence of relative humidity on heterogeneous kinetics of NO₂ on kaolin and hematite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 19424–19431. <https://doi.org/10.1039/C5CP02223A>.
- [67] H. Meusel, Y. Elshorbany, U. Kuhn, T. Bartels-Rausch, K. Reinmuth-Selzle, C.J. Kampf, G. Li, X. Wang, J. Lelieveld, U. Pöschl, T. Hoffmann, H. Su, M. Ammann, Y. Cheng, Light-induced protein nitration and degradation with HONO emission, *Atmospheric Chem. Phys.* 17 (2017) 11819–11833. <https://doi.org/10.5194/acp-17-11819-2017>.
- [68] K.M. Emmerson, N. Carslaw, M.J. Pilling, Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 2: Radical Budgets for OH, HO₂ and RO₂, *J. Atmospheric Chem.* 52 (2005) 165–183. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-1323-2>.
- [69] J.L. France, M.D. King, J. Lee-Taylor, Hydroxyl (OH) radical production rates in snowpacks from photolysis of hydrogen peroxide (H₂O₂) and nitrate (NO₃⁻), *Atmos. Environ.* 41 (2007) 5502–5509. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.056>.
- [70] S. Dusanter, D. Vimal, P.S. Stevens, R. Volkamer, L.T. Molina, A. Baker, S. Meinardi, D. Blake, P. Sheehy, A. Merten, R. Zhang, J. Zheng, E.C. Fortner, W. Junkermann, M. Dubey, T. Rahn, B. Eichinger, P. Lewandowski, J. Prueger, H. Holder, Measurements of OH and HO₂ concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 2: Model comparison and radical budget, *Atmos Chem Phys* (2009).
- [71] R. Atkinson, J. Arey, Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ radicals, *Polycycl. Aromat. Compd.* 27 (2007) 15–40. <https://doi.org/10.1080/10406630601134243>.
- [72] R. Atkinson, Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997) 215–290. <https://doi.org/10.1063/1.556012>.

- [73] M. Lippmann, Health effects of tropospheric ozone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991).
- [74] G. Donzelli, M.M. Suarez-Varela, Tropospheric Ozone: A Critical Review of the Literature on Emissions, Exposure, and Health Effects, *Atmosphere* 15 (2024) 779. <https://doi.org/10.3390/atmos15070779>.
- [75] S. Mousavinezhad, M. Ghahremanloo, Y. Choi, A. Pouyaei, N. Khorshidian, B. Sadeghi, Surface ozone trends and related mortality across the climate regions of the contiguous United States during the most recent climate period, 1991–2020, *Atmos. Environ.* 300 (2023) 119693. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119693>.
- [76] R. Criegee, Mechanism of Ozonolysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 745–752. <https://doi.org/10.1002/anie.197507451>.
- [77] J.R. Holton, P.H. Haynes, M.E. McIntyre, A.R. Douglass, R.B. Rood, L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.* 33 (1995) 403–439. <https://doi.org/10.1029/95RG02097>.
- [78] W.K. Hocking, T. Carey-Smith, D.W. Tarasick, P.S. Argall, K. Strong, Y. Rochon, I. Zawadzki, P.A. Taylor, Detection of stratospheric ozone intrusions by windprofiler radars, *Nature* 450 (2007) 281–284. <https://doi.org/10.1038/nature06312>.
- [79] IUPAC, Task Groups on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, (2019). https://iupac.aeris-data.fr/catalogue/#/catalogue/categories/Ox_VOC.
- [80] G. Li, R. Zhang, J. Fan, X. Tie, Impacts of biogenic emissions on photochemical ozone production in Houston, Texas, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112 (2007) 2006JD007924. <https://doi.org/10.1029/2006JD007924>.
- [81] K.N. Sartelet, F. Couvidat, C. Seigneur, Y. Roustan, Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America, *Atmos. Environ.* 53 (2012) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.046>.
- [82] Y. Yan, A. Pozzer, N. Ojha, J. Lin, J. Lelieveld, Analysis of European ozone trends in the period 1995–2014, *Atmospheric Chem. Phys.* 18 (2018) 5589–5605. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5589-2018>.
- [83] S.L. Jain, B.C. Arya, A. Kumar, S.D. Ghude, P.S. Kulkarni, Observational study of surface ozone at New Delhi, India, *Int. J. Remote Sens.* 26 (2005) 3515–3524. <https://doi.org/10.1080/01431160500076616>.
- [84] D.S. Stevenson, F.J. Dentener, M.G. Schultz, K. Ellingsen, T.P.C. Van Noije, O. Wild, G. Zeng, M. Amann, C.S. Atherton, N. Bell, D.J. Bergmann, I. Bey, T. Butler, J. Cofala, W.J. Collins, R.G. Derwent, R.M. Doherty, J. Drevet, H.J. Eskes, A.M. Fiore, M. Gauss, D.A. Hauglustaine, L.W. Horowitz, I.S.A. Isaksen, M.C. Krol, J. -F. Lamarque, M.G. Lawrence, V. Montanaro, J. -F. Müller, G. Pitari, M.J. Prather, J.A. Pyle, S. Rast, J.M. Rodriguez, M.G. Sanderson, N.H. Savage, D.T. Shindell, S.E. Strahan, K. Sudo, S. Szopa, Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 111 (2006) 2005JD006338. <https://doi.org/10.1029/2005JD006338>.
- [85] J.G. Calvert, R.G. Derwent, J.J. Orlando, G. Tyndall, W.T. J., Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes, Oxford University Press, 2008.
- [86] J.G. Calvert, A. Mellouki, J.J. Orlando, M.J. Pilling, W.T. J., The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates, Oxford University Press, 2011.
- [87] J.G. Calvert, R. Atkinson, K.H. Becker, R.M. Kamens, J.H. Seinfeld, T.J. Wallington, G. Yarwood, The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press, 2002.

- [88] J.G. Calvert, R.W. Atkinson, J.A. Kerr, S. Madronich, G.K. Moortgat, T.J. Wallington, G. Yarwood, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*, Oxford University Press, 2000.
- [89] S.E. Paulson, M.Y. Chung, A.D. Sen, G. Orzechowska, Measurement of OH radical formation from the reaction of ozone with several biogenic alkenes, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103 (1998) 25533–25539. <https://doi.org/10.1029/98JD01951>.
- [90] S.E. Paulson, M.Y. Chung, A.S. Hasson, OH Radical Formation from the Gas-Phase Reaction of Ozone with Terminal Alkenes and the Relationship between Structure and Mechanism, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8125–8138. <https://doi.org/10.1021/jp991995e>.
- [91] D.E. Heard, L.J. Carpenter, D.J. Creasey, J.R. Hopkins, J.D. Lee, A.C. Lewis, M.J. Pilling, P.W. Seakins, N. Carslaw, K.M. Emmerson, High levels of the hydroxyl radical in the winter urban troposphere, *Geophys. Res. Lett.* 31 (2004) 2004GL020544. <https://doi.org/10.1029/2004GL020544>.
- [92] M.S. Alam, A.R. Rickard, M. Camredon, K.P. Wyche, T. Carr, K.E. Hornsby, P.S. Monks, W.J. Bloss, Radical Product Yields from the Ozonolysis of Short Chain Alkenes under Atmospheric Boundary Layer Conditions, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 12468–12483. <https://doi.org/10.1021/jp408745h>.
- [93] U. Platt, F. Heintz, Nitrate Radicals in Tropospheric Chemistry, *Isr. J. Chem.* 34 (1994) 289–300. <https://doi.org/10.1002/ijch.199400033>.
- [94] S.S. Brown, H. Stark, T.B. Ryerson, E.J. Williams, D.K. Nicks, M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, A.R. Ravishankara, Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO₃, N₂O₅, NO₂, NO, and O₃, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108 (2003) 2002JD002917. <https://doi.org/10.1029/2002JD002917>.
- [95] D. Asaf, D. Pedersen, V. Matveev, M. Peleg, C. Kern, J. Zingler, U. Platt, M. Luria, Long-Term Measurements of NO₃ Radical at a Semiarid Urban Site: 1. Extreme Concentration Events and Their Oxidation Capacity, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9117–9123. <https://doi.org/10.1021/es900798b>.
- [96] C.W. Spicer, E.G. Chapman, B.J. Finlayson-Pitts, R.A. Plastridge, J.M. Hubbe, J.D. Fast, C.M. Berkowitz, Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air, *Nature* 394 (1998) 353–356. <https://doi.org/10.1038/28584>.
- [97] J.A. Thornton, J.P. Kercher, T.P. Riedel, N.L. Wagner, J. Cozic, J.S. Holloway, W.P. Dubé, G.M. Wolfe, P.K. Quinn, A.M. Middlebrook, B. Alexander, S.S. Brown, A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry, *Nature* 464 (2010) 271–274. <https://doi.org/10.1038/nature08905>.
- [98] C.B. Faxon, D.T. Allen, Chlorine chemistry in urban atmospheres: a review, *Environ. Chem.* 10 (2013) 221. <https://doi.org/10.1071/EN13026>.
- [99] G.J. Phillips, M.J. Tang, J. Thieser, B. Brickwedde, G. Schuster, B. Bohn, J. Lelieveld, J.N. Crowley, Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.* 39 (2012). <https://doi.org/10.1029/2012GL051912>.
- [100] M.J. Ezell, W. Wang, A.A. Ezell, G. Soskin, B.J. Finlayson-Pitts, Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5813–5820. <https://doi.org/10.1039/b207529f>.
- [101] P.J. Ziemann, R. Atkinson, Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6582. <https://doi.org/10.1039/c2cs35122f>.

- [102] X. Zhang, R.H. Schwantes, M.M. Coggon, C.L. Loza, K.A. Schilling, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Role of ozone in SOA formation from alkane photooxidation, *Atmospheric Chem. Phys.* 14 (2014) 1733–1753. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1733-2014>.
- [103] D. Srivastava, T.V. Vu, S. Tong, Z. Shi, R.M. Harrison, Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies, *Npj Clim. Atmospheric Sci.* 5 (2022) 22. <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>.
- [104] M. Jaoui, T.E. Kleindienst, K.S. Docherty, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes: α -cedrene, β -caryophyllene, α -humulene and α -farnesene with O₃, OH and NO₃ radicals, *Environ. Chem.* 10 (2013) 178. <https://doi.org/10.1071/EN13025>.
- [105] L. Xu, H.O.T. Pye, J. He, Y. Chen, B.N. Murphy, N.L. Ng, Experimental and model estimates of the contributions from biogenic monoterpenes and sesquiterpenes to secondary organic aerosol in the southeastern United States, *Atmospheric Chem. Phys.* 18 (2018) 12613–12637. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12613-2018>.
- [106] M. Riva, L. Heikkinen, D.M. Bell, O. Peräkylä, Q. Zha, S. Schallhart, M.P. Rissanen, D. Imre, T. Petäjä, J.A. Thornton, A. Zelenyuk, M. Ehn, Chemical transformations in monoterpene-derived organic aerosol enhanced by inorganic composition, *Npj Clim. Atmospheric Sci.* 2 (2019) 2. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0058-0>.
- [107] Q. He, S. Tomaz, C. Li, M. Zhu, D. Meidan, M. Riva, A. Laskin, S.S. Brown, C. George, X. Wang, Y. Rudich, Optical Properties of Secondary Organic Aerosol Produced by Nitrate Radical Oxidation of Biogenic Volatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 2878–2889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06838>.
- [108] M. Mahilang, M.K. Deb, S. Pervez, Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts, *Chemosphere* 262 (2021) 127771. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771>.
- [109] A.G. Carlton, C. Wiedinmyer, J.H. Kroll, A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmospheric Chem. Phys.* 9 (2009) 4987–5005. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4987-2009>.
- [110] Article L221-2, Arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant, 2021. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/LEGIARTI000043396087/2021-04-19/>.
- [111] Organisation des Nations Unies, 1. d Protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif à la lutte contre les émissions organiques volatiles ou leurs flux transfrontières, Genève, 1991. https://treaties.un.org/Pages/Home.aspx?clang=_fr.
- [112] Organisation des Nations Unies, Protocole relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique, Göteborg, 2012. https://unece.org/sites/default/files/2023-09/Decision%202022_4%20%28F%29.pdf.
- [113] 2010 75 UE, Directive 2010/75/UE du Parlement Européen et du Conseil relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution), 2010. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000023312600>.
- [114] C.H. Halios, C. Landeg-Cox, S.D. Lowther, A. Middleton, T. Marczylo, S. Dimitroulopoulou, Chemicals in European residences – Part I: A review of emissions, concentrations and health effects of volatile organic compounds (VOCs), *Sci. Total Environ.* 839 (2022) 156201. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156201>.
- [115] World Health Organization, WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, Copenhagen, Denmark, 2010.

- https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf (accessed April 11, 2023).
- [116] C. Shrubsole, S. Dimitroulopoulou, K. Foxall, B. Gadeberg, A. Doutsis, IAQ guidelines for selected volatile organic compounds (VOCs) in the UK, *Build. Environ.* 165 (2019) 106382. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106382>.
- [117] Article R. 221-27, Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, 2012. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000023991852>.
- [118] Article R226-16, Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, (2011). <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000024909128>.
- [119] P. Kumar, L. Morawska, C. Martani, G. Biskos, M. Neophytou, S. Di Sabatino, M. Bell, L. Norford, R. Britter, The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities, *Environ. Int.* 75 (2015) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.019>.
- [120] B. Cho, K. Lee, S. Pyo, J. Kim, Fabrication and characterization of VOC sensor array based on SnO₂ and ZnO nanoparticles functionalized by metalloporphyrins, *Micro Nano Syst. Lett.* 6 (2018) 10. <https://doi.org/10.1186/s40486-018-0072-3>.
- [121] Z. Liu, T. Yang, Y. Dong, X. Wang, A Room Temperature VOCs Gas Sensor Based on a Layer by Layer Multi-Walled Carbon Nanotubes/Poly-ethylene Glycol Composite, *Sensors* 18 (2018) 3113. <https://doi.org/10.3390/s18093113>.
- [122] E. Pargoletti, U.H. Hossain, I. Di Bernardo, H. Chen, T. Tran-Phu, J. Lipton-Duffin, G. Cappelletti, A. Tricoli, Room-temperature photodetectors and VOC sensors based on graphene oxide–ZnO nano-heterojunctions, *Nanoscale* 11 (2019) 22932–22945. <https://doi.org/10.1039/C9NR08901B>.
- [123] S. Behi, N. Bohli, J. Casanova-Cháfer, E. Llobet, A. Abdelghani, Metal Oxide Nanoparticle-Decorated Few Layer Graphene Nanoflake Chemoresistors for the Detection of Aromatic Volatile Organic Compounds, *Sensors* 20 (2020) 3413. <https://doi.org/10.3390/s20123413>.
- [124] J. Prakash, P.T. Rao, S. Ghorui, J. Bahadur, V. Jain, K. Dasgupta, Tailoring surface properties with O/N doping in CNT aerogel film to obtain sensitive and selective sensor for volatile organic compounds detection, *Sens. Actuators B Chem.* 359 (2022) 131606. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131606>.
- [125] B. Bae, J. Kim, J. Yeom, Q. Chen, C. Ray, M. Shannon, Development of a portable gas analyzer using a micro-Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector (micro-GC/FID) for NASA's environmental missions, in: 42nd Int. Conf. Environ. Syst., American Institute of Aeronautics and Astronautics, San Diego, California, 2012. <https://doi.org/10.2514/6.2012-3435>.
- [126] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta* 127 (2014) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.001>.
- [127] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, S. Le Calvé, Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX, *Sens. Actuators B Chem.* 224 (2016) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.077>.
- [128] W. Xu, Y. Cai, S. Gao, S. Hou, Y. Yang, Y. Duan, Q. Fu, F. Chen, J. Wu, New understanding of miniaturized VOCs monitoring device: PID-type sensors performance

- evaluations in ambient air, *Sens. Actuators B Chem.* 330 (2021) 129285. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129285>.
- [129] T.G. Karl, T.J. Christian, R.J. Yokelson, P. Artaxo, W.M. Hao, A. Guenther, 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, *Atmospheric Chem. Phys.* 7 (2007) 5883–5897. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5883-2007>.
- [130] U. Platt, J. Stutz, *Differential optical absorption spectroscopy: principles and applications*, Springer, Berlin, 2008.
- [131] P.R. Griffiths, L. Shao, A.B. Leytem, Completely automated open-path FT-IR spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 45–50. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2429-6>.
- [132] M.T. Parsons, I. Sydoryk, A. Lim, T.J. McIntyre, J. Tulip, W. Jäger, K. McDonald, Real-time monitoring of benzene, toluene, and p-xylene in a photoreaction chamber with a tunable mid-infrared laser and ultraviolet differential optical absorption spectroscopy, *Appl. Opt.* 50 (2011) A90. <https://doi.org/10.1364/AO.50.000A90>.
- [133] Q. Hong, C. Liu, Q. Hu, Y. Zhang, C. Xing, J. Ou, W. Tan, H. Liu, X. Huang, Z. Wu, Vertical distribution and temporal evolution of formaldehyde and glyoxal derived from MAX-DOAS observations: The indicative role of VOC sources, *J. Environ. Sci.* 122 (2022) 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.025>.
- [134] Y. Xing, G. Wang, T. Zhang, F. Shen, L. Meng, L. Wang, F. Li, Y. Zhu, Y. Zheng, N. He, S. He, VOC detections with optical spectroscopy, *Prog. Electromagn. Res.* 173 (2022) 71–92. <https://doi.org/10.2528/PIER22033004>.
- [135] B. Yuan, A. Koss, C. Warneke, J.B. Gilman, B.M. Lerner, H. Stark, J.A. de Gouw, A high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer utilizing hydronium ions (H_3O^+ ToF-CIMS) for measurements of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Meas. Tech.* 9 (2016) 2735–2752. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2735-2016>.
- [136] A. Koss, B. Yuan, C. Warneke, J.B. Gilman, B.M. Lerner, P.R. Veres, J. Peischl, S. Eilerman, R. Wild, S.S. Brown, C.R. Thompson, T. Ryerson, T. Hanisco, G.M. Wolfe, J.M.S. Clair, M. Thayer, F.N. Keutsch, S. Murphy, J. de Gouw, Observations of VOC emissions and photochemical products over US oil- and gas-producing regions using high-resolution H_3O^+ CIMS (PTR-ToF-MS), *Atmospheric Meas. Tech.* 10 (2017) 2941–2968. <https://doi.org/10.5194/amt-10-2941-2017>.
- [137] M. Riva, P. Rantala, J.E. Krechmer, O. Peräkylä, Y. Zhang, L. Heikkinen, O. Garmash, C. Yan, M. Kulmala, D. Worsnop, M. Ehn, Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species, *Atmospheric Meas. Tech.* 12 (2019) 2403–2421. <https://doi.org/10.5194/amt-12-2403-2019>.
- [138] X.-F. Huang, B. Zhang, S.-Y. Xia, Y. Han, C. Wang, G.-H. Yu, N. Feng, Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China, *Environ. Pollut.* 261 (2020) 114152. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114152>.
- [139] S.-Y. Xia, C. Wang, B. Zhu, X. Chen, N. Feng, G.-H. Yu, X.-F. Huang, Long-term observations of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in an urban atmosphere in southern China, 2014–2019, *Environ. Pollut.* 270 (2021) 116301. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116301>.
- [140] W.-T. Liu, W.-C. Liao, S.M. Griffith, C.-C. Chang, Y.-C. Wu, C.H. Wang, J.-L. Wang, Characterization of odorous industrial plumes by coupling fast and slow mass

- spectrometry techniques for volatile organic compounds, *Chemosphere* 304 (2022) 135304. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135304>.
- [141] G.S. Heo, J.-H. Lee, D.W. Kim, D.W. Lee, Comparison of analytical methods for ozone precursors using adsorption tube and canister, *Microchem. J.* 70 (2001) 275–283. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(01\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00125-4).
- [142] D.K.W. Wang, C.C. Austin, Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1089–1098. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0475-5>.
- [143] T. Mokalled, J. Adjizian Gérard, M. Abboud, C. Trocquet, R. Nasreddine, V. Person, S. le Calvé, VOC tracers from aircraft activities at Beirut Rafic Hariri International Airport, *Atmospheric Pollut. Res.* 10 (2019) 537–551. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.09.009>.
- [144] S. Rovelli, A. Cattaneo, A. Fazio, A. Spinazzè, F. Borghi, D. Campagnolo, C. Dossi, D.M. Cavallo, VOCs Measurements in Residential Buildings: Quantification via Thermal Desorption and Assessment of Indoor Concentrations in a Case-Study, *Atmosphere* 10 (2019) 57. <https://doi.org/10.3390/atmos10020057>.
- [145] H. Hellén, T. Tykkä, S. Schallhart, E. Stratigou, T. Salameh, M. Iturrate-Garcia, Measurements of atmospheric C₁₀–C₁₅ biogenic volatile organic compounds (BVOCs) with sorbent tubes, *Atmospheric Meas. Tech.* 17 (2024) 315–333. <https://doi.org/10.5194/amt-17-315-2024>.
- [146] B.M. Lerner, J.B. Gilman, K.C. Aikin, E.L. Atlas, P.D. Goldan, M. Graus, R. Hendershot, G.A. Isaacman-VanWertz, A. Koss, W.C. Kuster, R.A. Lueb, R.J. McLaughlin, J. Peischl, D. Sueper, T.B. Ryerson, T.W. Tokarek, C. Warneke, B. Yuan, J.A. de Gouw, An improved, automated whole air sampler and gas chromatography mass spectrometry analysis system for volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Meas. Tech.* 10 (2017) 291–313. <https://doi.org/10.5194/amt-10-291-2017>.
- [147] K. Mermet, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Salameh, T. Léonardis, P.-M. Flaud, É. Perraudin, É. Villenave, N. Locoge, Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air, *Atmospheric Meas. Tech.* 12 (2019) 6153–6171. <https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019>.
- [148] T. Salameh, S. Sauvage, N. Locoge, J. Gauduin, O. Perrussel, A. Borbon, Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, *Atmospheric Environ. X* 1 (2019) 100003. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2018.100003>.
- [149] Y. Huang, S. Gao, S. Wu, X. Che, Y. Yang, J. Gu, W. Tan, D. Ruan, G. Xiu, Q. Fu, Stationary monitoring and source apportionment of VOCs in a chemical industrial park by combining rapid direct-inlet MSs with a GC-FID/MS, *Sci. Total Environ.* 795 (2021) 148639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148639>.
- [150] F. Bachelier, F. Amiet, V. Daele, D. Bazin, Development of On-line and Field Dual Td-gc-fid/ms for Automatic and Continuous Vocs Monitoring in Ambient Air, *Chem. Eng. Trans.* 95 (2022) 61–66. <https://doi.org/10.3303/CET2295011>.
- [151] M. Farhat, C. Afif, S. Zhang, S. Dusanter, H. Delbarre, V. Riffault, S. Sauvage, A. Borbon, Investigating the industrial origin of terpenoids in a coastal city in northern France: A source apportionment combining anthropogenic, biogenic, and oxygenated VOC, *Sci. Total Environ.* 928 (2024) 172098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172098>.
- [152] L. Spinelle, M. Gerboles, G. Kok, S. Persijn, T. Sauerwald, Review of Portable and Low-Cost Sensors for the Ambient Air Monitoring of Benzene and Other Volatile Organic Compounds, *Sensors* 17 (2017) 1520. <https://doi.org/10.3390/s17071520>.

- [153] C.M. Simonescu, Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies, in: M. Akhyar Farrukh (Ed.), *Adv. Asp. Spectrosc., InTech*, 2012. <https://doi.org/10.5772/48331>.
- [154] B. Yuan, A.R. Koss, C. Warneke, M. Coggon, K. Sekimoto, J.A. de Gouw, Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences, *Chem. Rev.* 117 (2017) 13187–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>.
- [155] E. Kari, P. Miettinen, P. Yli-Pirilä, A. Virtanen, C.L. Faiola, PTR-ToF-MS product ion distributions and humidity-dependence of biogenic volatile organic compounds, *Int. J. Mass Spectrom.* 430 (2018) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.05.003>.
- [156] A.R. Koss, C. Warneke, B. Yuan, M.M. Coggon, P.R. Veres, J.A. de Gouw, Evaluation of NO⁺ reagent ion chemistry for online measurements of atmospheric volatile organic compounds, *Atmospheric Meas. Tech.* 9 (2016) 2909–2925. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2909-2016>.
- [157] S. Iyer, X. He, N. Hyttinen, T. Kurtén, M.P. Rissanen, Computational and Experimental Investigation of the Detection of HO₂ Radical and the Products of Its Reaction with Cyclohexene Ozonolysis Derived RO₂ Radicals by an Iodide-Based Chemical Ionization Mass Spectrometer, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 6778–6789. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01588>.
- [158] M. Heninger, H. Mestdagh, E. Louarn, G. Mauclaire, P. Boissel, J. Leprovost, E. Bauchard, S. Thomas, J. Lemaire, Gas Analysis by Electron Ionization Combined with Chemical Ionization in a Compact FTICR Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 90 (2018) 7517–7525. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01107>.
- [159] Y. Cheng, L. Liu, S. Gao, X. Yu, Y. Qiu, Y. Liu, P. Zhao, Z. Jiao, Regional VOC characterization, source profile and impact by a new technology of quick mass spectrometry navigation, *Atmos. Environ.* 290 (2022) 119351. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119351>.
- [160] USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Ed., Compendium Method 15, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS), USEPA, 1999.
- [161] USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Ed., Compendium Method 17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, USEPA, 1999.
- [162] A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, A new form of chromatogram employing two liquid phases, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358–1368.
- [163] A.T. James, A.J.P. Martin, Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid, *Biochem. J.* 50 (1952) 679–690.
- [164] L.S. Ettre, The Beginnings of Gas Adsorption Chromatography 60 Years Ago, *LCGC* 26 (2008) 48–60.
- [165] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry*, Tenth edition, Cengage, Australia Brazil, 2022.
- [166] H.M. McNair, J.M. Miller, *Basic gas chromatography*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 2009.
- [167] C.F. Poole, *Gas chromatography*, Second ed, Elsevier, Amsterdam, 2021.

- [168] J.T. Scanlon, D.E. Willis, Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept, *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333–340. <https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333>.
- [169] C. Wittmann, Fluxome analysis using GC-MS, *Microb. Cell Factories* 6 (2007) 6. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-6-6>.
- [170] M. Shepherd, S.M. Rock, R. Howard, J. Stormes, Isolation, Identification, and Estimation of Gaseous Pollutants of Air, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1431–1440. <https://doi.org/10.1021/ac60058a020>.
- [171] P.W. West, Buddhadev. Sen, N.A. Gibson, Gas-Liquid Chromatographic Analysis Applied to Air Pollution. Sampling, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1390–1397. <https://doi.org/10.1021/ac60140a030>.
- [172] K. Dettmer, W. Engewald, Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 490–500. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1352-5>.
- [173] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 5459–5469. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.072>.
- [174] J. Roeraade, C.R. Enzell, A combination of Mass Spectrometer and Flame Ionisation Detector for open tubular column chromatography, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2380–2382.
- [175] T. Pacchiarotta, E. Nevedomskaya, A. Carrasco-Pancorbo, A.M. Deelder, O.A. Mayboroda, Evaluation of GC-APCI/MS and GC-FID As a Complementary Platform, *J. Biomol. Tech.* 21 (2010) 205–213.
- [176] H. Wang, S. Gong, G. Liu, Atmospheric and high pressures pyrolysis study of n-decane in a flow reactor with online GC-MS/FID analysis: Experiments and modeling, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 155 (2021) 105065. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105065>.
- [177] J. Faber, K. Brodzik, A. Gołda-Kopek, D. Łomankiewicz, Air Pollution in New Vehicles as a Result of VOC Emissions from Interior Materials, *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (2015) 1701–1709.
- [178] Polvara Elisa, Morosini Daniele, Invernizzi Marzio, Sironi Selena, Analysis of Odorous Vocs Using Td-gc-ms/fid/pfpd: Development and Applications to Real Samples, *Chem. Eng. Trans.* 95 (2022) 151–156. <https://doi.org/10.3303/CET2295026>.
- [179] W.R. Stockwell, C.V. Lawson, E. Saunders, W.S. Goliff, A Review of Tropospheric Atmospheric Chemistry and Gas-Phase Chemical Mechanisms for Air Quality Modeling, *Atmosphere* 3 (2011) 1–32. <https://doi.org/10.3390/atmos3010001>.
- [180] E. Grosjean, D. Grosjean, M.P. Fraser, G.R. Cass, Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C1–C14 Carbonyls in Los Angeles Air, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2687–2703. <https://doi.org/10.1021/es950758w>.
- [181] B. Langford, E. Nemitz, E. House, G.J. Phillips, D. Famulari, B. Davison, J.R. Hopkins, A.C. Lewis, C.N. Hewitt, Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK, *Atmospheric Chem. Phys.* 10 (2010) 627–645. <https://doi.org/10.5194/acp-10-627-2010>.
- [182] C. Dolgorouky, V. Gros, R. Sarda-Esteve, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain, J. Sciare, B. Bonsang, Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, *Atmospheric Chem. Phys.* 12 (2012) 9593–9612. <https://doi.org/10.5194/acp-12-9593-2012>.

- [183] R. Seco, J. Peñuelas, I. Filella, J. Llusia, S. Schallhart, A. Metzger, M. Müller, A. Hansel, Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, *Atmospheric Chem. Phys.* 13 (2013) 4291–4306. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4291-2013>.
- [184] M. Petrus, C. Popa, A.-M. Bratu, Temporal Variations in Urban Air Pollution during a 2021 Field Campaign: A Case Study of Ethylene, Benzene, Toluene, and Ozone Levels in Southern Romania, *Sustainability* 16 (2024) 3219. <https://doi.org/10.3390/su16083219>.
- [185] A. Borbon, T. Salameh, S. Sauvage, C. Afif, Light oxygenated volatile organic compound concentrations in an Eastern Mediterranean urban atmosphere rivalling those in megacities, *Environ. Pollut.* 350 (2024) 123797. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123797>.
- [186] J.P. Greenberg, A.B. Guenther, G. Pétron, C. Wiedinmyer, O. Vega, L.V. Gatti, J. Tota, G. Fisch, Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes, *Glob. Change Biol.* 10 (2004) 651–662. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00758.x>.
- [187] A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Märk, H. Seehauser, R. Schotchkowsky, P. Sulzer, T.D. Märk, A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 286 (2009) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2009.07.005>.
- [188] C.E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, Y. Kajii, A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air, *Atmospheric Meas. Tech.* 7 (2014) 1259–1275. <https://doi.org/10.5194/amt-7-1259-2014>.
- [189] H. Hakola, V. Tarvainen, A.P. Praplan, K. Jaars, M. Hemmilä, M. Kulmala, J. Bäck, H. Hellén, Terpenoid and carbonyl emissions from Norway spruce in Finland during the growing season, *Atmospheric Chem. Phys.* 17 (2017) 3357–3370. <https://doi.org/10.5194/acp-17-3357-2017>.
- [190] K. Mermet, E. Perraudin, S. Dusanter, S. Sauvage, T. Léonardis, P.-M. Flaud, S. Bsaibes, J. Kammer, V. Michoud, A. Gratien, M. Cirtog, M. Al Ajami, F. Truong, S. Batut, C. Hecquet, J.-F. Doussin, C. Schoemaeker, V. Gros, N. Locoge, E. Villenave, Atmospheric reactivity of biogenic volatile organic compounds in a maritime pine forest during the LANDEX episode 1 field campaign, *Sci. Total Environ.* 756 (2021) 144129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144129>.
- [191] S. Bsaibes, M. Al Ajami, K. Mermet, F. Truong, S. Batut, C. Hecquet, S. Dusanter, T. Léonardis, S. Sauvage, J. Kammer, P.-M. Flaud, E. Perraudin, E. Villenave, N. Locoge, V. Gros, C. Schoemaeker, Variability of hydroxyl radical (OH) reactivity in the Landes maritime pine forest: results from the LANDEX campaign 2017, *Atmospheric Chem. Phys.* 20 (2020) 1277–1300. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1277-2020>.
- [192] S.E. Benish, H. He, X. Ren, S.J. Roberts, R.J. Salawitch, Z. Li, F. Wang, Y. Wang, F. Zhang, M. Shao, S. Lu, R.R. Dickerson, Measurement report: Aircraft observations of ozone, nitrogen oxides, and volatile organic compounds over Hebei Province, China, *Atmospheric Chem. Phys.* 20 (2020) 14523–14545. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14523-2020>.
- [193] D.A. Missia, E. Demetriou, N. Michael, E.I. Tolis, J.G. Bartzis, Indoor exposure from building materials: A field study, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4388–4395. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.049>.
- [194] T. Braish, L. Tinel, L. Depelchin, V. Gaudion, Y. Andres, C. Caudron, E. Antczak, F. Brachelet, N. Locoge, Evaluation of the seasonal variation of VOC surface emissions and indoor air concentrations in a public building with bio-based insulation, *Build. Environ.* 238 (2023) 110312. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.110312>.

- [195] J.-F. Doussin, H. Fuchs, A. Kiendler-Scharr, P. Seakins, J. Wenger, eds., *A Practical Guide to Atmospheric Simulation Chambers*, Springer International Publishing, Cham, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22277-1>.
- [196] F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, D. Brüning, F.-J. Johnen, A. Wahner, J. Kleffmann, Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmospheric Chem. Phys.* 5 (2005) 2189–2201. <https://doi.org/10.5194/acp-5-2189-2005>.
- [197] J. Zador, V. Wagner, K. Wirtz, M. Pilling, Quantitative assessment of uncertainties for a model of tropospheric ethene oxidation using the European Photoreactor (EUPHORE), *Atmos. Environ.* 39 (2005) 2805–2817. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.052>.
- [198] J. Zádor, T. Turányi, K. Wirtz, M.J. Pilling, Measurement and investigation of chamber radical sources in the European Photoreactor (EUPHORE), *J. Atmospheric Chem.* 55 (2006) 147–166. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9033-y>.
- [199] Y. Ren, B. Grosselin, V. Daële, A. Mellouki, Investigation of the reaction of ozone with isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone using the HELIOS chamber, *Faraday Discuss.* 200 (2017) 289–311. <https://doi.org/10.1039/C7FD00014F>.
- [200] H. Fuchs, S.M. Ball, B. Bohn, T. Brauers, R.C. Cohen, H.-P. Dorn, W.P. Dubé, J.L. Fry, R. Häsel, U. Heitmann, R.L. Jones, J. Kleffmann, T.F. Mentel, P. Müsgen, F. Rohrer, A.W. Rollins, A.A. Ruth, A. Kiendler-Scharr, E. Schlosser, A.J.L. Shillings, R. Tillmann, R.M. Varma, D.S. Venables, G. Villena Tapia, A. Wahner, R. Wegener, P.J. Wooldridge, S.S. Brown, Intercomparison of measurements of NO₂ concentrations in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the NO₃Comp campaign, *Atmospheric Meas. Tech.* 3 (2010) 21–37. <https://doi.org/10.5194/amt-3-21-2010>.
- [201] M. Glowania, F. Rohrer, H.-P. Dorn, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Kiendler-Scharr, A. Wahner, H. Fuchs, Comparison of formaldehyde measurements by Hantzsch, CRDS and DOAS in the SAPHIR chamber, *Atmospheric Meas. Tech.* 14 (2021) 4239–4253. <https://doi.org/10.5194/amt-14-4239-2021>.
- [202] T. Salameh, E. Tison, E. Stratigou, S. Dusanter, V. Gaudion, M. Jamar, R. Tillmann, F. Rohrer, B. Winter, T. Vereá, A. Munoz, F. Bachelier, V. Daele, A. Grandjean, ACTRIS - CiGas side-by-side interlaboratory comparison of new and classical techniques for formaldehyde measurement in the nmol/mol range, *EGU Gen. Assem.* (2023). <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-17535>.
- [203] E.C. Apel, T. Brauers, R. Koppmann, B. Bandowe, J. Boßmeyer, C. Holzke, R. Tillmann, A. Wahner, R. Wegener, A. Brunner, M. Jocher, T. Ruuskanen, C. Spirig, D. Steigner, R. Steinbrecher, E. Gomez Alvarez, K. Müller, J.P. Burrows, G. Schade, S.J. Solomon, A. Ladstätter-Weissenmayer, P. Simmonds, D. Young, J.R. Hopkins, A.C. Lewis, G. Legreid, S. Reimann, A. Hansel, A. Wisthaler, R.S. Blake, A.M. Ellis, P.S. Monks, K.P. Wyche, Intercomparison of oxygenated volatile organic compound measurements at the SAPHIR atmosphere simulation chamber, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 113 (2008) 2008JD009865. <https://doi.org/10.1029/2008JD009865>.
- [204] R. Thalman, M.T. Baeza-Romero, S.M. Ball, E. Borrás, M.J.S. Daniels, I.C.A. Goodall, S.B. Henry, T. Karl, F.N. Keutsch, S. Kim, J. Mak, P.S. Monks, A. Muñoz, J. Orlando, S. Peppe, A.R. Rickard, M. Ródenas, P. Sánchez, R. Seco, L. Su, G. Tyndall, M. Vázquez, T. Vera, E. Waxman, R. Volkamer, Instrument intercomparison of glyoxal, methyl glyoxal and NO₂ under simulated atmospheric conditions, *Atmospheric Meas. Tech.* 8 (2015) 1835–1862. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1835-2015>.
- [205] A. Munoz, M. Ródenas, E. Borrás, A. Brenan, J. Dellen, A. Gratien, T. Gomez, H. Herrmann, E. Kari, V. Michoud, A. Mutzel, R. Olariu, P. Seakins, R. Tillmann, T. Vera, A. Viertanen, S. Wedel, Intercomparison of instruments to measure OVOCs: assessment

- of performance under different relevant controlled conditions (EUPHORE chambers), *Geophys. Res. Abstr.* 21 (2019).
- [206] M. De Bortoli, S. Kephelopoulou, S. Kirchner, H. Schauenburg, H. Vissers, State-of-the-Art in the Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Products: Results of European Interlaboratory Comparison, *Indoor Air* (1999).
- [207] E. Massold, C. Bähr, T. Salthammer, S.K. Brown, Determination of VOC and TVOC in Air Using Thermal Desorption GC-MS – Practical Implications for Test Chamber Experiments, *Chromatographia* 62 (2005) 75–85. <https://doi.org/10.1365/s10337-005-0582-z>.
- [208] B. Larsen, T. Bomboi-Mingarro, E. Brancaleoni, A. Calogirou, A. Cecinato, C. Coeur, I. Chatzimestis, M. Duane, M. Frattoni, J.-L. Fugit, U. Hansen, V. Jacob, N. Mimikos, T. Hoffmann, S. Owen, R. Perez-Pastor, A. Reichmann, G. Seufert, M. Staudt, R. Steinbrecher, Sampling and analysis of terpenes in air. An interlaboratory comparison, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 35–49. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00072-1).
- [209] A. Claude, S. Sauvage, S. Reimann, R. Steinbrecher, E. Foerster, K. Xu, Milestone report MS 26 OVOC/terpenes side-by-side intercomparison, 2020. https://www.actris.eu/sites/default/files/Documents/ACTRIS-2/Milestones/WP3_MS3.7_M26.pdf.
- [210] J. Pollmann, D. Helmig, J. Hueber, D. Tanner, P.P. Tans, Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping—gas chromatographic analysis of atmospheric C2–C6 non-methane hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* 1134 (2006) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.050>.
- [211] A.N. Nikam, J.A. Hole, A Review on use of Peltier Effects, *Int. J. Sci. Spiritual. Bus. Technol.* 2 (2014).
- [212] J. De Zeeuw, C. Duvekot, J. Peene, P. Dijkwel, P. Heijnsdijk, GC: A Review of the State-of-the-Art Column Technologies for the Determination of ppm to ppb Levels of Oxygenated, Sulfur, and Hydrocarbon Impurities in C1-C5 Hydrocarbon Streams, *J. Chromatogr. Sci.* 41 (2003) 535–544. <https://doi.org/10.1093/chromsci/41.10.535>.
- [213] F. Munari, G.P. Mapelli, D. Kotzias, M. Duane, Performance and characteristics of a trace gas analyzer for the determination of volatile organic compounds in air, *J. High Resolut. Chromatogr.* 19 (1996) 333–338. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240190606>.
- [214] NF EN 14662-3, Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : Prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site, AFNOR, 2015.
- [215] S. Reimann, R. Wegener, A. Claude, S. Sauvage, Deliverable 3.17. Updated Measurement Guideline for NOx and VOCs, ACTRIS, 2018.
- [216] USEPA, Reference guide to odor thresholds for hazardous air pollutants listed in the clean air act amendments of 1990, US EPA, USA, 1992.
- [217] HJ 1010-2018, Specifications and Test Procedures for Ambient Air Quality Continuous Monitoring System with Gas Chromatography for Volatiles Organic Compounds, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Chine, 2018.
- [218] National Physical Laboratory, Test Report, National Physical Laboratory, 2013.
- [219] F. Bachelier, M. Mascles, M.R. McGillen, J.-P. Amiet, B. Grosselin, D. Bazin, V. Daële, Development, optimization and validation of automated volatile organic compound data analysis using an on-line thermal desorption gas chromatograph with dual detection and application to measurements in ambient air, *J. Chromatogr. A* 1735 (2024) 465327. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465327>.

- [220] T. Foken, Springer Handbook of Atmospheric Measurements, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4>.
- [221] A. Baklanov, L.T. Molina, M. Gauss, Megacities, air quality and climate, *Atmos. Environ.* 126 (2016) 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.059>.
- [222] L. WMO/IGAC, Impacts of megacities on air pollution and climate, 2012. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212095512000119> (accessed June 5, 2024).
- [223] G. McFiggans, T.F. Mentel, J. Wildt, I. Pullinen, S. Kang, E. Kleist, S. Schmitt, M. Springer, R. Tillmann, C. Wu, D. Zhao, M. Hallquist, C. Faxon, M. Le Breton, Å.M. Hallquist, D. Simpson, R. Bergström, M.E. Jenkin, M. Ehn, J.A. Thornton, M.R. Alfarra, T.J. Bannan, C.J. Percival, M. Priestley, D. Topping, A. Kiendler-Scharr, Secondary organic aerosol reduced by mixture of atmospheric vapours, *Nature* 565 (2019) 587–593. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0871-y>.
- [224] A. Setyan, C. Song, M. Merkel, W.B. Knighton, T.B. Onasch, M.R. Canagaratna, D.R. Worsnop, A. Wiedensohler, J.E. Shilling, Q. Zhang, Chemistry of new particle growth in mixed urban and biogenic emissions – insights from CARES, *Atmospheric Chem. Phys.* 14 (2014) 6477–6494. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6477-2014>.
- [225] J.P. Nascimento, M.M. Bela, B.B. Meller, A.L. Banducci, L.V. Rizzo, A.L. Vara-Vela, H.M.J. Barbosa, H. Gomes, S.A.A. Rafee, M.A. Franco, S. Carbone, G.G. Cirino, R.A.F. Souza, S.A. McKeen, P. Artaxo, Aerosols from anthropogenic and biogenic sources and their interactions – modeling aerosol formation, optical properties, and impacts over the central Amazon basin, *Atmospheric Chem. Phys.* 21 (2021) 6755–6779. <https://doi.org/10.5194/acp-21-6755-2021>.
- [226] C. Cantrell, ACROSS: A mission to explore the atmospheric transformation of chemical compounds in mixed anthropogenic-biogenic environments, 2020.
- [227] C. Cantrell, V. Michoud, An Experiment to Study Atmospheric Oxidation Chemistry and Physics of Mixed Anthropogenic–Biogenic Air Masses in the Greater Paris Area, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 103 (2022) 599–603. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-21-0115.1>.
- [228] C. Cantrell, V. Michoud, J.-F. Doussin, P. Formenti, M. Cirtog, P. Coll, L.D. Antonio, C.D. Biagio, A. Gratien, B. Picquet-Varrault, G. Siour, Overview of the ACROSS Campaign near Paris in Summer 2022, *Copernicus Meetings*, 2023. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-12435>.
- [229] Office National des Forêts, Fiche de synthèse de l'aménagement: RAMBOUILLET, 2020. <https://www.onf.fr/++amgt++A000233Y/++zfiles++5c3536bc>.
- [230] Direction départementale de l'équipement et de l'agriculture des Yvelines, Classement en forêt de protection du massif de Rambouillet, 2007. https://www.yvelines.gouv.fr/contenu/telechargement/3790/25092/file/PV-Etatdeslieux-2008_cle7ffb41.pdf.
- [231] C. Denjean, ACROSS_CNRM_RambForest_MTO-1MIN_L2. [dataset], AERIS, (2023). <https://doi.org/10.25326/437>.
- [232] E. Villenave, E. Perraudin, P.-M. Flaud, ACROSS_EPOC_RambForest_Meteo_L2 [dataset], AERIS, (2023). <https://doi.org/10.25326/701>.
- [233] Info Climat, Précipitations Droue-sur-Drouette - Réseau StatIC [dataset], (2022). <https://www.infoclimat.fr/observations-meteo/temps-reel/droue-sur-drouette/STATIC0048.html>.
- [234] S. Dusanter, M. Jamar, ACROSS_IMTNE_RambForest_Nox_AboveCanopy_L2 [dataset], AERIS, (2023). <https://doi.org/10.25326/708>.

- [235] C. Schoemaeker, N. Shamas, ACROSS_PC2A_Rambouillet Site_FAGE technique_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://doi.org/10.25326/503>.
- [236] P. Dewald, T. Seubert, S.T. Andersen, G.N.T.E. Türk, J. Schuladen, M.R. McGillen, C. Denjean, J.-C. Etienne, O. Garrouste, M. Jamar, S. Harb, M. Cirtog, V. Michoud, M. Cazaunau, A. Bergé, C. Cantrell, S. Dusanter, B. Picquet-Varrault, A. Kukui, C. Xue, A. Mellouki, J. Lelieveld, J.N. Crowley, NO₃ reactivity during a summer period in a temperate forest below and above the canopy, (2024). <https://doi.org/10.5194/egusphere-2024-1223>.
- [237] J. Cyrus, M. Eeftens, J. Heinrich, C. Ampe, A. Armengaud, R. Beelen, T. Bellander, T. Beregszaszi, M. Birk, G. Cesaroni, M. Cirach, K. De Hoogh, A. De Nazelle, F. De Vocht, C. Declercq, A. Dèdelè, K. Dimakopoulou, K. Eriksen, C. Galassi, R. Graulevičienė, G. Grivas, O. Gruzieva, A.H. Gustafsson, B. Hoffmann, M. Iakovides, A. Ineichen, U. Krämer, T. Lanki, P. Lozano, C. Madsen, K. Meliefste, L. Modig, A. Mölter, G. Mosler, M. Nieuwenhuijsen, M. Nonnemacher, M. Oldenwening, A. Peters, S. Pontet, N. Probst-Hensch, U. Quass, O. Raaschou-Nielsen, A. Ranzi, D. Sugiri, E.G. Stephanou, P. Taimisto, M.-Y. Tsai, É. Vaskövi, S. Villani, M. Wang, B. Brunekreef, G. Hoek, Variation of NO₂ and NO_x concentrations between and within 36 European study areas: Results from the ESCAPE study, *Atmos. Environ.* 62 (2012) 374–390. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.080>.
- [238] S. Henschel, A. Le Tertre, R.W. Atkinson, X. Querol, M. Pandolfi, A. Zeka, D. Haluza, A. Analitis, K. Katsouyanni, C. Bouland, M. Pascal, S. Medina, P.G. Goodman, Trends of nitrogen oxides in ambient air in nine European cities between 1999 and 2010, *Atmos. Environ.* 117 (2015) 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.013>.
- [239] A. Karimi, M. Shirmardi, M. Hadei, Y.T. Birgani, A. Neisi, A. Takdastan, G. Goudarzi, Concentrations and health effects of short- and long-term exposure to PM_{2.5}, NO₂, and O₃ in ambient air of Ahvaz city, Iran (2014–2017), *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 180 (2019) 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.026>.
- [240] S.T. Andersen, M.R. McGillen, C. Xue, T. Seubert, P. Dewald, G.N.T.E. Türk, J. Schuladen, C. Denjean, J.-C. Etienne, O. Garrouste, M. Jamar, S. Harb, M. Cirtog, V. Michoud, M. Cazaunau, A. Bergé, C. Cantrell, S. Dusanter, B. Picquet-Varrault, A. Kukui, A. Mellouki, L.J. Carpenter, J. Lelieveld, J.N. Crowley, Measurement report: Sources, sinks and lifetime of NO_x in a sub-urban temperate forest at night, (2024). <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-2848>.
- [241] C. Jordan, E. Fitz, T. Hagan, B. Sive, E. Frinak, K. Haase, L. Cottrell, S. Buckley, R. Talbot, Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences, *Atmospheric Chem. Phys.* 9 (2009) 4677–4697. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4677-2009>.
- [242] J. Laothawornkitkul, J.E. Taylor, N.D. Paul, C.N. Hewitt, Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, *New Phytol.* 183 (2009) 27–51. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>.
- [243] O. Pokorska, J. Dewulf, C. Amelynck, N. Schoon, M. Šimpraga, K. Steppe, H. Van Langenhove, Isoprene and terpenoid emissions from *Abies alba*: Identification and emission rates under ambient conditions, *Atmos. Environ.* 59 (2012) 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.061>.
- [244] J. Zeng, Y. Zhang, Z. Mu, W. Pang, H. Zhang, Z. Wu, W. Song, X. Wang, Temperature and light dependency of isoprene and monoterpene emissions from tropical and subtropical trees: Field observations in south China, *Appl. Geochem.* 155 (2023) 105727. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105727>.

- [245] H.B. Singh, D. O'Hara, D. Herlth, W. Sachse, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 99 (1994) 1805–1819. <https://doi.org/10.1029/93JD00764>.
- [246] Z. Ling, Z. He, Z. Wang, M. Shao, X. Wang, Sources of methacrolein and methyl vinyl ketone and their contributions to methylglyoxal and formaldehyde at a receptor site in Pearl River Delta, *J. Environ. Sci.* 79 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.001>.
- [247] V. Gros, ACROSS_LSCE_SIRTA_VOC_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://across.aeris-data.fr/catalogue/>.
- [248] V. Gros, ACROSS_LSCE_SIRTA_NMHC_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://across.aeris-data.fr/catalogue/>.
- [249] P. Guo, Y. Su, X. Sun, C. Liu, B. Cui, X. Xu, Z. Ouyang, X. Wang, Urban–Rural Comparisons of Biogenic Volatile Organic Compounds and Ground-Level Ozone in Beijing, *Forests* 15 (2024) 508. <https://doi.org/10.3390/f15030508>.
- [250] E. Villenave, E. Perraudin, P.-M. Flaud, ACROSS_EPOC_RambForest_PTRTOFMS_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://doi.org/10.25326/697>.
- [251] F. Bachelier, B. Grosselin, M.R. McGillen, V. Daele, ACROSS_ICARE_RambForest_VOC_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://doi.org/10.25326/519>.
- [252] S. Dusanter, M. Jamar, ACROSS_IMTNE_RambForest_GC_AboveCanopy_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://across.aeris-data.fr/catalogue/>.
- [253] S. Dusanter, M. Jamar, ACROSS_IMTNE_RambForest_PTRMS_AboveCanopy_L2 [dataset], Aeris, (2023). <https://across.aeris-data.fr/catalogue/>.
- [254] V. Michoud, H. Bouzidi, P. Formenti, A. Bauville, M. Cazaunau, S. Alage, M. Cirtog, D. De haan, M. Rafla, ACROSS_2022_RambForest_LISA_PTRMS_VOCs_Belowcanopy_10min [dataset], Aeris, (2023). <https://doi.org/10.25326/685>.
- [255] NF ISO 16000-3, Air intérieur - Partie 3 : dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai - Méthode par échantillonnage actif, AFNOR, 2022.
- [256] A. Lee, G.W. Schade, R. Holzinger, A.H. Goldstein, A comparison of new measurements of total monoterpene flux with improved measurements of speciated monoterpene flux, *Atmospheric Chem. Phys.* 5 (2005) 505–513. <https://doi.org/10.5194/acp-5-505-2005>.
- [257] J. De Gouw, C. Warneke, Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 26 (2007) 223–257. <https://doi.org/10.1002/mas.20119>.
- [258] Y. Ren, Atmospheric degradation of VOCs: Isoprene and its ozonolysis products, a perfluoro-ketone and long chain ketones, Université d'Orléans, 2017.
- [259] R. Fall, T. Karl, A. Jordan, W. Lindinger, Biogenic C5 VOCs: release from leaves after freeze–thaw wounding and occurrence in air at a high mountain observatory, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 3905–3916. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00141-8).
- [260] É. Joó, J. Dewulf, M. Demarcke, C. Amelynck, N. Schoon, J.-F. Müller, M. Šimpraga, K. Steppe, H. Van Langenhove, Quantification of interferences in PTR-MS measurements of monoterpene emissions from *Fagus sylvatica* L. using simultaneous TD-GC-MS measurements, *Int. J. Mass Spectrom.* 291 (2010) 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.01.018>.

- [261] W.F. Burns, D.T. Tingey, R.C. Evans, E.H. Bates, Problems with a Nafion® membrane dryer for drying chromatographic samples, *J. Chromatogr. A* 269 (1983) 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)90777-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)90777-0).
- [262] K. US EPA, Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors for the Photochemical Assessment Monitoring Stations Program - Revision 2 - April 2019, 2019.
- [263] D. Helmig, Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 3635–3651. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00144-1).
- [264] A. Vlasenko, J.G. Slowik, J.W. Bottenheim, P.C. Brickell, R.Y. -W. Chang, A.M. Macdonald, N.C. Shantz, S.J. Sjostedt, H.A. Wiebe, W.R. Leaitch, J.P.D. Abbatt, Measurements of VOCs by proton transfer reaction mass spectrometry at a rural Ontario site: Sources and correlation to aerosol composition, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 114 (2009) 2009JD012025. <https://doi.org/10.1029/2009JD012025>.
- [265] D. Materić, M. Lanza, P. Sulzer, J. Herbig, D. Bruhn, V. Gauci, N. Mason, C. Turner, Selective reagent ion-time of flight-mass spectrometry study of six common monoterpenes, *Int. J. Mass Spectrom.* 421 (2017) 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.06.003>.
- [266] A.Yu. Sidorenko, A. Aho, J. Ganbaatar, D. Batsuren, D.B. Utenkova, G.M. Sen'kov, J. Wärnå, D.Yu. Murzin, V.E. Agabekov, Catalytic isomerization of α -pinene and 3-carene in the presence of modified layered aluminosilicates, *Mol. Catal.* 443 (2017) 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.014>.
- [267] X. Ma, D. Zhou, X. Chu, D. Li, J. Wang, W. Song, Q. Xia, Highly selective isomerization of biomass β -pinene over hierarchically acidic MCM-22 catalyst, *Microporous Mesoporous Mater.* 237 (2017) 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.040>.
- [268] J.E. Sánchez-Velandia, E. Pájaro, A.L. Villa, F. Martínez-O, Selective synthesis of camphene from isomerization of α - and β -pinene over heterogeneous catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 324 (2021) 111273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111273>.
- [269] A. Tani, S. Hayward, C.N. Hewitt, Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 223–224 (2003) 561–578. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00880-1](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00880-1).
- [270] S.D. Maleknia, T.L. Bell, M.A. Adams, PTR-MS analysis of reference and plant-emitted volatile organic compounds, *Int. J. Mass Spectrom.* 262 (2007) 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.11.010>.
- [271] C. Warneke, J.A. De Gouw, W.C. Kuster, P.D. Goldan, R. Fall, Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2494–2501. <https://doi.org/10.1021/es026266i>.
- [272] M. Gueneron, M.H. Erickson, G.S. VanderSchelden, B.T. Jobson, PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons, *Int. J. Mass Spectrom.* 379 (2015) 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.01.001>.
- [273] K. Eetu, M. Pasi, Y.-P. Pasi, V. Annele, F. Celia L., PTR-ToF-MS product ion distributions and humidity-dependence of biogenic volatile organic compounds, *Int. J. Mass Spectrom.* 430 (2018) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.05.003>.

- [274] J. Yu, D.R.C. Iii, R.J. Griffin, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products, *J. Atmospheric Chem.* (1999) 207–258.
- [275] H. Hellén, P. Kuronen, H. Hakola, Heated stainless steel tube for ozone removal in the ambient air measurements of mono- and sesquiterpenes, *Atmos. Environ.* 57 (2012) 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.019>.
- [276] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1092–1100. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.007>.
- [277] R. Bringue, J. Tejero, M. Iborra, J. Izquierdo, C. Fite, F. Cunill, Supported Nafion catalyst for 1-pentanol dehydration reaction in liquid phase, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.045>.
- [278] A.D. Todd, C.W. Bielawski, Graphite oxide activated zeolite NaY: applications in alcohol dehydration, *Catal Sci Technol* 3 (2013) 135–139. <https://doi.org/10.1039/C2CY20474F>.
- [279] T. Karl, A. Hansel, L. Cappellin, L. Kaser, I. Herdinger-Blatt, W. Jud, Selective measurements of isoprene and 2-methyl-3-buten-2-ol based on NO⁺ ionization mass spectrometry, *Atmospheric Chem. Phys.* 12 (2012) 11877–11884. <https://doi.org/10.5194/acp-12-11877-2012>.
- [280] J. Harder, S. Foss, Anaerobic Formation of the Aromatic Hydrocarbon p-Cymene from Monoterpenes by Methanogenic Enrichment Cultures, *Geomicrobiol. J.* 16 (1999) 295–305. <https://doi.org/10.1080/014904599270550>.
- [281] C. Coeur, V. Jacob, I. Denis, P. Foster, Decomposition of α -pinene and sabinene on solid sorbents, tenax TA and carboxen, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 185–187. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00562-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00562-1).
- [282] H. Hellén, A.P. Praplan, T. Tykkä, I. Ylivinkka, V. Vakkari, J. Bäck, T. Petäjä, M. Kulmala, H. Hakola, Long-term measurements of volatile organic compounds highlight the importance of sesquiterpenes for the atmospheric chemistry of a boreal forest, *Atmospheric Chem. Phys.* 18 (2018) 13839–13863. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13839-2018>.
- [283] R.R. Arnts, Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 1579–1584. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.004>.
- [284] S.A. Batterman, G.-Z. Zhang, M. Baumann, Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 1647–1655. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00417-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00417-2).
- [285] M. Bortoli, H. Knoppel, E. Pecchio, H. Schauenburg, H. Vissers, Comparison Of Tenax And Carbotrap For VOC Sampling In Indoor Air, *Indoor Air* 2 (1992) 216–224. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1992.00004.x>.
- [286] A. Helin, H. Hakola, H. Hellén, Optimisation of a thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes, *Atmospheric Meas. Tech.* 13 (2020) 3543–3560. <https://doi.org/10.5194/amt-13-3543-2020>.
- [287] M. Graus, M. Müller, A. Hansel, High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time, *J Am Soc Mass Spectrom* (2010).

Annexes

Table des matières

Annexe I. Fonctionnement du PTR-ToF-MS	230
Annexe II. Interfaces des logiciels VistaChrom et PeakViewer	232
Annexe III. Table de substance FID du C ₂ -C ₆	233
Annexe IV. Table de substance FID du C ₆ -C ₁₆	234
Annexe V. Interfaces des logiciels Proximass et VistaMS	237
Annexe VI. Table de substance MS du C ₂ -C ₆	238
Annexe VII. Table de substance MS du C ₆ -C ₁₆	239
Annexe VIII. Certificats d'analyse des tubes à perméation	242
Annexe IX. Coefficients de corrélation de tous les composés étalonnés.....	246
Annexe X. Etude de la répétabilité : RSD à 4 ppb	247
Annexe XI. Etude de l'exactitude : Pourcentages de recouvrement à 4 ppb	248
Annexe XII. Limites de détection des composés	249
Annexe XIII. Droites de corrélation des mesures de COV déployés campagne ACROSS.....	250
Annexe XIV. Calculs des temps de résidence dans le montage - campagne HECTIC.....	254
Annexe XV. Calculs expérimentaux des concentrations en interférents dans les cylindres	255
Annexe XVI. Etalonnages et incertitudes des instruments de l'inter-comparaison HECTIC.....	257

Annexe I. Fonctionnement du PTR-ToF-MS

Le spectromètre de masse à temps de vol avec réaction de transfert de protons (PTR-ToF-MS) est un instrument de la famille des spectromètres de masse à ionisation chimique (dite « douce » car très peu de fragmentation engendrée) et est conçu pour analyser les COV en temps quasi-réel. Il est constitué de trois parties : la source d'ion, l'unité de transfert d'ions et l'analyseur de masse. Le schéma du principe de fonctionnement est présenté dans la Figure 1.

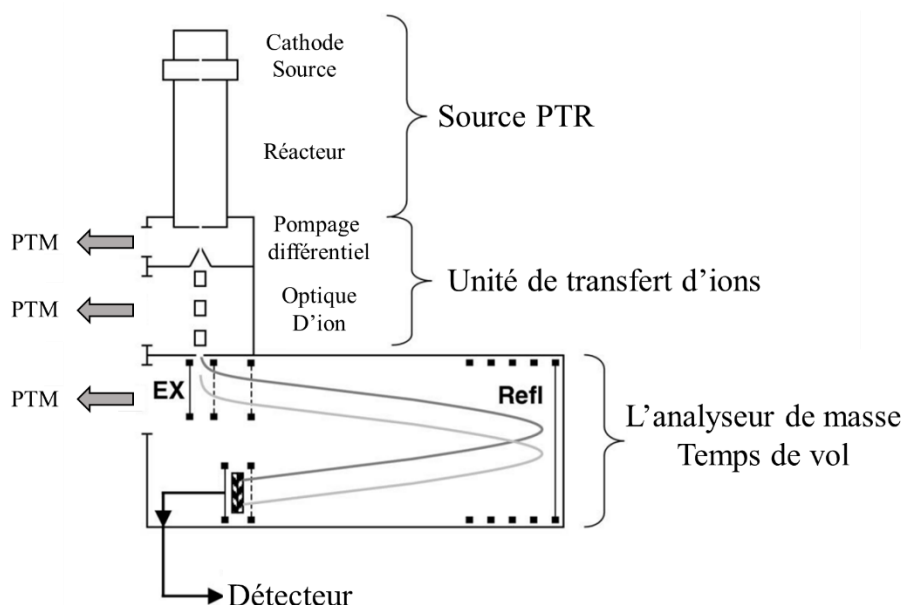
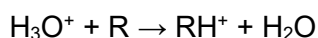


Figure 1 : Principe de la PTR-MS (Tiré et traduit de Graus et al. 2010 [287])

Tout d'abord, de l'eau ultra pure est introduite en phase gazeuse dans la source et est ionisée à la cathode où une haute tension est appliquée. Les ions hydronium (H_3O^+) formés sont ensuite introduits dans le réacteur (aussi appelé tube de drift) où ils vont réagir avec les COV échantillonnés selon l'équation suivante :



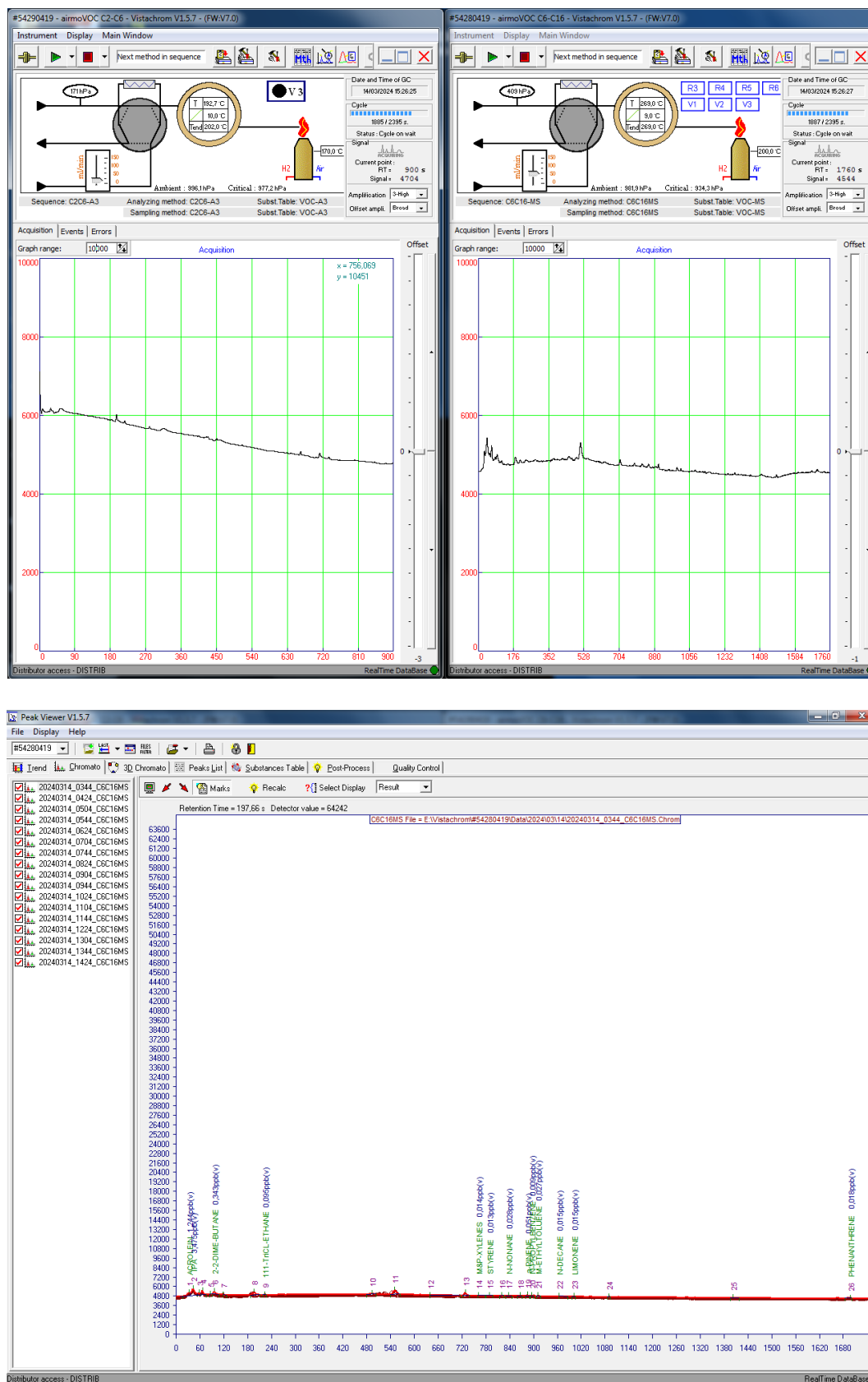
Seuls les COV, dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau ($167 \text{ kcal.mol}^{-1}$), peuvent être détectés avec cette méthode.

Le réacteur est constitué d'anneaux en inox de différentes tensions afin d'établir un champ électrique pour accélérer les ions formés vers l'analyseur et limiter la formation de cluster d'ions hydronium. La distribution des ions dans le réacteur dépend du rapport de champ électrique E/N , où E correspond au gradient de champ électrique et N à la densité du gaz. Plus cette valeur sera élevée, plus les ions H_3O^+ domineront. En revanche, le composé protoné risque de subir des collisions ce qui engendrera une fragmentation plus importante. Au contraire, lorsque ce rapport est trop faible, la formation de cluster d'eau ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$) est favorisée et diminue le rendement de réaction avec les COV. Généralement, la valeur de E/N est comprise entre 100 et 140 Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^{-2}$). Le réacteur mesure environ 10 cm, est maintenu à une pression entre 1 et 4 mbar et à une température entre 40 et 60 °C.

Après être passé à travers une zone de pompage différentielle (à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire (PTM)), les ions entrent dans la zone optique d'ions où ils sont accélérés par différentes plaques fixées à des potentiels différents, puis sont expulsés dans l'analyseur. Dans l'analyseur à temps de vol, les ions sont guidés par le déflecteur vers le détecteur. La trajectoire du faisceau d'ions dépend du réglage des plaques déflectrices qui doit être optimal pour assurer une bonne résolution et sensibilité à l'analyseur.

Les COV ionisés sont ensuite mesurés selon leur temps de vol. En effet, lorsque ceux-ci sont accélérés dans l'analyseur, leurs énergies potentielles sont converties en énergies cinétiques, ce qui permet de déterminer le rapport de masse sur charge : m/z . Ainsi, on détecte les m/z des ions moléculaires $M + H^+$. La quantité d'ions H_3O^+ formés est quant à elle suivie grâce à l'ion $H_3^{18}O^+$ à m/z 21 ce qui évite une saturation du signal compte tenu de la grande concentration d'ions arrivant au détecteur [154].

Annexe II. Interfaces des logiciels VistaChrom et PeakViewer



Annexe III. Table de substance FID du C₂-C₆

N°	Substance	RT min (s)	RT max (s)	RF
1	éthane	0	10	1,05
2	éthane	23	33	1,1
3	propane	45	64	1,05
4	freon-12	135	145	12,5
5	cyclopropane	160	170	1
6	propène	184	194	1,1
7	<i>i</i> -butane	191	203	1
8	<i>n</i>-butane	203	224	1
9	propadiène	238	248	0,81
10	acétylène	283	293	0,81
11	freon-114	361	369	6
12	<i>trans</i> -2-butène	359	369	0,98
13	1-butène	376	383	0,98
14	<i>i</i> -butène	416	423	0,98
15	<i>cis</i> -2-butène	407	410	0,98
16	cyclopentane	405	413	1
17	chlorure de vinyl	419	421	3,05
18	freon-11	428	430	8,5
19	<i>i</i> -pentane	430	441	1
20	<i>n</i> -pentane	447	457	1
21	1,1-dichloroéthène	526	532	3
22	propyne	541	546	0,81
23	3-méthyl-1-butène	527	537	0,98
24	1,3-butadiène	551	559	0,93
25	<i>trans</i> -2-pentène	555	565	0,98
26	2-méthyl-2-butène	569	577	0,98
27	1-pentène	583	591	0,98
28	<i>cis</i> -2-pentène	601	610	0,98
29	méthyl-cyclopentane	609	615	1
30	freon-113	623	628	1,8
31	2-3-diméthylpentane	626	630	1
32	2-méthyl-pentane	630	635	1
33	3-méthyl-pentane	632	637	1
34	<i>n</i> -hexane	636	641	1
35	<i>trans</i> -1,2-dichloroéthène	655	665	3
36	isoprène	715	723	1
37	2-méthyl-1-pentène	720	728	0,98
38	4-méthyl-1-pentène	729	737	0,98
39	<i>trans</i> -2-hexene	738	746	0,98
40	<i>cis</i> -2-hexene	755	763	0,98
41	2,4-diméthylpentane	780	790	1

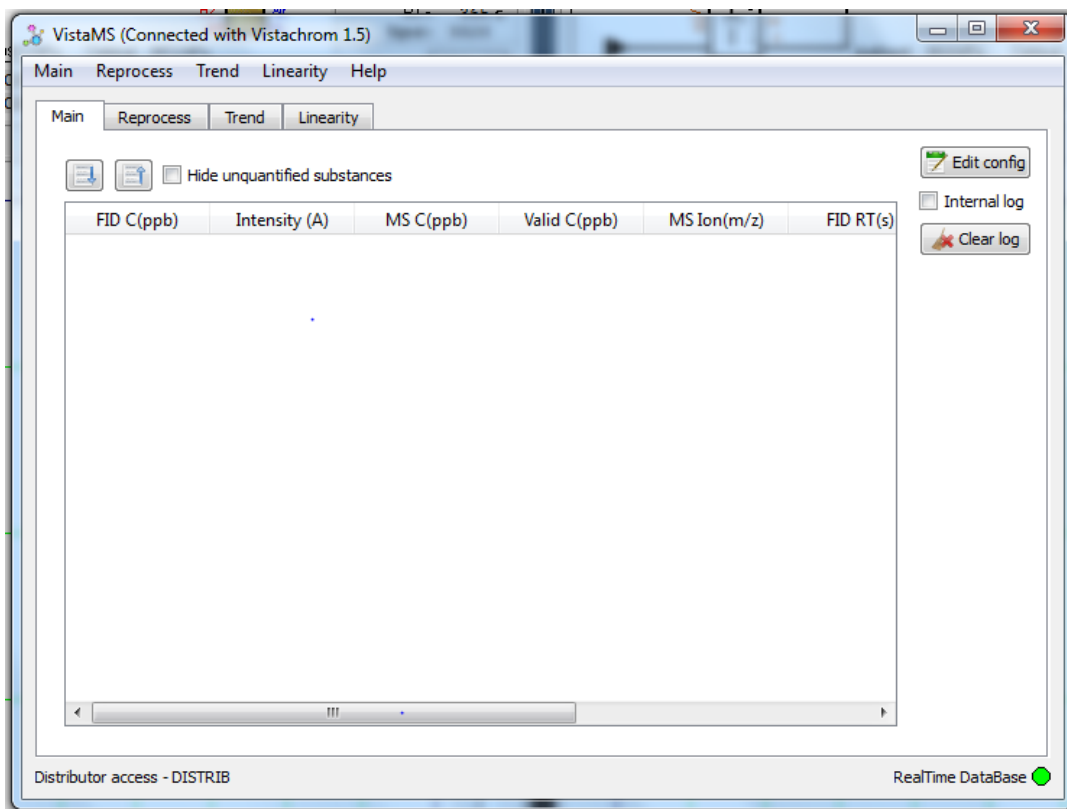
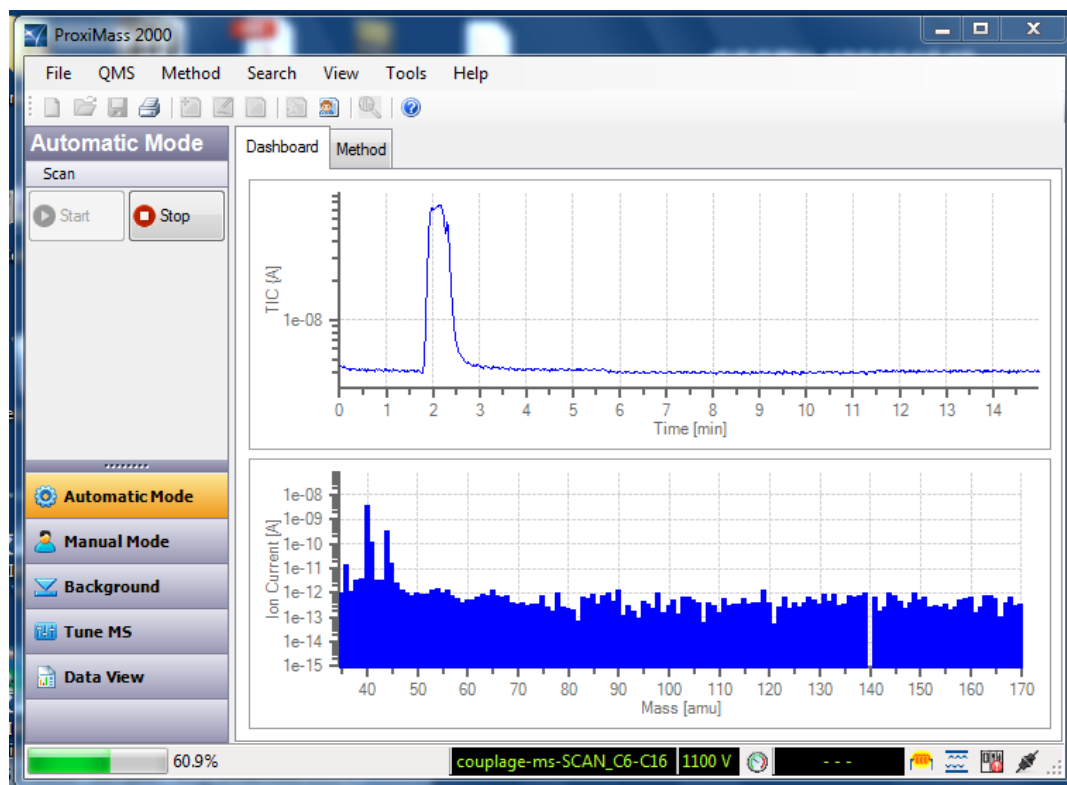
Annexe IV. Table de substance FID du C₆-C₁₆

N°	Substance	RT min (s)	RT max (s)	RF
1	acroléine	10	20	1,7
2	acétone	33	43	2,29
3	alcool isopropylique (IPA)	41	48	2,11
4	propanal	61	66	1,5
5	2,2-diméthyl butane	92	100	1,1
6	méthyl vinyl cétone (MVK)	103	113	4,6
7	1,1-dichloroéthane	105	113	3,32
8	méthyl <i>tert</i> -butyl éther (MTBE)	114	115	3
9	2-méthylpropénal	119	120	1,5
10	méthyl éthyle cétone (MEK)	119	125	4,6
11	<i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	139	147	3
12	chloroforme	151	156	10
13	méthyl propyl cétone (MPK)	159	169	1,84
14	1,2-dichloroéthane	193	199	3,32
15	1,1,1-trichloroéthane	206	214	8
16	benzène	257	269	1
17	tétrachloroéthane	276	283	16
18	cyclohexane	280	290	1,1
19	2-méthyl hexane	294	302	1,1
20	2,3-diméthyl-pentane	302	307	1,1
21	3-méthyl hexane	316	325	1,1
22	3-pentanone	324	326	1,8
23	1,2-dichloropropane	325	331	4
24	pentanal	340	347	1,8
25	trichloroéthène	350	355	4,31
26	2,2,4-triméthyl pentane	352	360	1,1
27	méthyl-méthacrylate	375	380	2,9
28	<i>n</i> -heptane	380	390	1,12
29	<i>trans</i> -1,3-dichloropropène	435	443	4,19
30	méthyl-cyclohexane	440	450	1,1
31	<i>cis</i> -1,3-dichloropropène	492	500	5,54
32	1,1,2-trichloroéthane	509	514	5,41
33	2,3,4-triméthylpentane	524	534	1,1
34	toluène	536	556	1,05
35	2-méthyl heptane	567	577	1,1
36	méthyl butyle cétone (MBK)	575	584	1,3
37	3-methyl heptane	590	598	1,1
38	hexanal	600	606	1,3
39	1,2-dibromoethane	605	611	9,15
40	<i>n</i> -octane	648	654	1,12

41	tétrachloroéthène	652	653	5,6
42	furfural	654	663	2,19
43	chlorobenzène	716	721	1,47
44	éthylbenzène	745	755	1,1
45	<i>m&p</i> -xylènes	761	771	1,1
46	styrène	798	808	1,1
47	<i>o</i> -xylène	803	811	1,1
48	<i>n</i> -nonane	829	839	1,14
49	<i>i</i> -propylbenzène	851	861	1,15
50	α -thujène	860	870	2,1
51	α -pinène	885	893	2,1
52	<i>n</i> -propylbenzène	898	899	1,1
53	camphène	898	903	2,1
54	<i>m</i> -éthyltoluène	908	913	1,15
55	<i>p</i> -éthyltoluène	912	916	1,15
56	1,3,5-triméthylbenzène	918	926	1,15
57	sabinène	919	924	2,1
58	<i>o</i> -éthyltoluène	925	930	1,1
59	β -pinène	930	940	2,1
60	myrcène	941	946	2,1
61	1,2,4-triméthylbenzène	951	959	1,15
62	1,3-dichlorobenzène	963	969	2,3
63	<i>n</i> -décane	965	975	1,15
64	α -phellandrène	965	973	2,1
65	1,4-dichlorobenzène	977	981	2,3
66	3-carène	978	983	2,1
67	α -terpinène	983	988	2,1
68	<i>p</i> -cymène	985	992	2,1
69	1,2,3-triméthylbenzène	989	997	1,15
70	1,2-dichlorobenzène	994	1000	2,3
71	limonène	1000	1008	2,1
72	<i>m</i> -diéthylbenzène	1018	1026	1
73	γ -terpinène	1020	1029	2,1
74	<i>p</i> -diéthylbenzène	1025	1032	1,24
75	terpinolène	1055	1065	2,1
76	<i>n</i> -undécane	1075	1083	1,3
77	1,2,4-trichlorobenzène	1147	1157	4,1
78	naphtalène	1157	1165	1,2
79	<i>n</i> -dodécane	1169	1177	1,3
80	123-trichlorobenzène	1189	1196	4,1
81	hexachloro1,3-butadiène	1195	1203	6,9
82	<i>n</i> -tridécane	1264	1272	1,4
83	2-méthyl naphtalène	1270	1278	1
84	1-méthyl naphtalène	1286	1294	1

85	<i>n</i> -tétradécane	1365	1375	1
86	β -caryophyllène	1419	1429	2,1
87	acénaphène	1439	1447	1
88	acénaphthylène	1476	1484	1
89	<i>n</i> -pentadécane	1483	1491	1
90	fluorène	1595	1603	1
91	<i>n</i> -hexadécane	1601	1609	1
92	phénanthrène	1696	1705	1
93	anthracène	1720	1729	1

Annexe V. Interfaces des logiciels Proximass et VistaMS



Annexe VI. Table de substance MS du C₂-C₆

N°	Substance	RT min (s)	RT max (s)	RF	m/z
1	éthane	4	14	1	26
2	éthène	28	38	1	26
3	propane	53	64	1,82	39
4	freon-12	138	148	1,22	85
5	cyclopropane	157	167	1	42
6	propène	186	196	1,41	41
7	<i>i</i> -butane	194	204	0,66	41
8	<i>n</i> -butane	215	230	1	41
9	disulfure de carbone	218	228	0,7	76
10	propadiène	237	247	1	39
11	acétylène	267	277	1,90	26
12	freon-114	343	363	0,89	85
13	<i>trans</i> -2-butène	365	375	1,29	41
14	1-butène	382	392	1,29	41
15	<i>i</i> -butène	404	412	1	41
16	<i>cis</i> -2-butène	409	421	0,83	41
17	cyclopentane	412	420	1,06	41
18	chlorure de vinyle	412	422	4,70	62
19	freon-11	416	437	2,19	101
20	<i>i</i> -pentane	419	428	0,65	42
21	<i>n</i> -pentane	439	449	0,69	42
22	1,1-dichloroéthène	536	546	6,83	61
23	propyne	547	553	1	39
24	3-méthyl-1-butène	550	560	1	26
25	1,3-butadiène	551	565	6,91	54
26	<i>trans</i> -2-pentène	559	569	3,92	42
27	2-méthyl-2-butène	577	587	1	26
28	1-pentène	585	595	3,04	41
29	<i>cis</i> -2-pentène	601	611	1,34	42
30	méthyl-cyclopentane	615	622	0,80	56
31	freon-113	631	641	2,23	101
32	2-3-diméthylpentane	632	636	0,61	41
33	2-méthyl-pentane	632	638	0,45	42
34	3-méthyl-pentane	636	646	0,93	56
35	<i>n</i> -hexane	653	667	0,68	41
36	<i>trans</i> -1,2-dichloroéthène	655	665	5,12	61
37	isoprène	716	726	4,99	39
38	2-méthyl-1-pentène	732	742	1	41
39	4-méthyl-1-pentène	741	751	1	41
40	<i>trans</i> -2-hexène	750	760	1	42
41	<i>cis</i> -2-hexène	767	777	1	42
42	2,4-diméthylpentane	786	793	0,86	41

Annexe VII. Table de substance MS du C₆-C₁₆

N°	Substance	RT min (s)	RT max (s)	RF	m/z
1	acroléine	20	37	24,59	56
2	acétone	49	63	16,38	58
3	alcool isopropylique (IPA)	66	71	4,5	45
4	propanal	90	95	1	58
5	2,2-diméthyl butane	90	101	0,71	57
6	1,1-dichloroéthane	116	127	25,89	63
7	méthyl <i>tert</i> -butyl éther (MTBE)	122	135	1,91	73
8	méthyl vinyle cétone (MVK)	137	147	59,96	70
9	méthyl éthyle cétone (MEK)	138	148	12,16	43
10	<i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	156	166	27,94	61
11	2-methylpropénal	163	168	1	41
12	chloroforme	169	178	28,84	83
13	1,2-dichloroéthane	208	220	6,90	62
14	méthyl propyl cétone (MPK)	211	221	1	43
15	1,1,1-trichloroéthane	227	235	94,65	61
16	benzène	261	271	1	78
17	tétrachloroéthane	268	278	39,67	117
18	cyclohexane	283	293	0,923	56
19	2-méthyl hexane	297	305	2,45	85
20	2,3-diméthyl-pentane	302	310	2,64	71
21	3-méthyl hexane	315	324	0,63	43
22	3-pentanone	323	329	25,36	86
23	1,2-dichloropropane	329	335	11,87	63
24	pentanal	339	346	1	58
25	trichloroéthène	352	357	10,90	95
26	2,2,4-triméthyl pentane	354	362	0,46	57
27	méthyl-méthacrylate	378	388	45,03	69
28	<i>n</i> -heptane	383	393	1,35	43
29	<i>trans</i> -1,3-dichloropropène	440	448	72,86	75
30	méthyl-cyclohexane	444	454	1,43	83
31	<i>cis</i> -1,3-dichloropropène	496	504	107	75
32	1,1,2-trichloroéthane	513	518	20,27	62
33	2,3,4-triméthylpentane	526	536	0,37	43
34	toluène	532	556	1,83	91
35	2-méthyl heptane	567	577	0,49	43
36	méthyl butyle cétone (MBK)	575	584	18,96	58
37	3-méthyl heptane	589	597	0,52	43
38	hexanal	591	606	1,42	56
39	1,2-dibromoéthane	601	608	21,48	107
40	<i>n</i> -octane	650	656	0,36	43

41	tétrachloroéthène	649	661	8,28	129
42	furfural	661	670	14,3	95
43	chlorobenzène	708	721	2,06	112
44	éthylbenzène	747	760	1,32	91
45	<i>m</i> & <i>p</i> -xylènes	768	778	1,49	91
46	styrène	798	806	2,88	104
47	<i>o</i> -xylène	800	812	1,03	91
48	<i>n</i> -nonane	933	943	0,36	43
49	<i>i</i> -propylbenzène	858	868	0,58	105
50	α -thujène	860	870	1,133	93
51	α -pinène	880	901	1,133	93
52	<i>n</i> -propylbenzène	897	905	0,71	91
53	camphène	903	913	1,718	93
54	<i>m</i> -éthyltoluène	910	915	0,44	105
55	<i>p</i> -éthyltoluène	914	920	0,37	105
56	1,3,5-triméthylbenzène	916	924	0,50	105
57	sabinène	920	930	3,233	93
58	<i>o</i> -éthyltoluène	930	939	0,42	105
59	β -pinène	933	950	1,133	93
60	myrcène	940	950	3,133	93
61	1,2,4-triméthylbenzène	953	961	0,57	105
62	1,3-dichlorobenzène	961	967	6,21	111
63	<i>n</i> -décane	963	975	0,49	57
64	α -phellandrène	967	975	2,133	77
65	1,4-dichlorobenzène	969	983	6,3	111
66	3-carène	982	990	1,133	93
67	α -terpinène	978	988	3,133	121
68	<i>p</i> -cymène	977	997	0,75	119
69	1,2,3-triméthylbenzène	989	997	0,69	105
70	1,2-dichlorobenzène	998	1008	6,15	111
71	limonène	986	1006	1,133	68
72	<i>m</i> -diéthylbenzène	1018	1026	0,99	105
73	γ -terpinène	1020	1030	1,133	93
74	<i>p</i> -diéthylbenzène	1028	1035	0,99	105
75	terpinolène	1055	1065	2,133	121
76	<i>n</i> -undécane	1080	1088	0,66	57
77	1,2,4-trichlorobenzène	1152	1162	45,15	109
78	naphtalène	1166	1174	1	128
79	<i>n</i> -dodécane	1167	1186	0,19	57
80	123-trichlorobenzène	1182	1189	1,43	109
81	hexachloro1,3-butadiène	1201	1209	13,16	118
82	<i>n</i> -tridécane	1272	1280	0,25	57
83	2-méthyl naphtalène	1279	1287	1	115
84	1-méthyl naphtalène	1295	1303	1	115

85	<i>n</i> -tétradécane	1368	1388	0,18	57
86	β -caryophyllène	1425	1435	1,133	133
87	acénaphène	1454	1462	1	76
88	acénaphylène	1496	1510	1	76
89	<i>n</i> -pentadécane	1490	1511	0,23	57
90	fluorène	1615	1627	1	82
91	<i>n</i> -hexadécane	1615	1629	0,37	57
92	phénanthrène	1704	1713	1	76
93	anthracène	1728	1737	1	89

Annexe VIII. Certificats d'analyse des tubes à perméation



CALIBRATION CERTIFICATE

CERTIFICATE

Customer: **CNRS ORLEANS**

Distributor:

Serial N°: **20230307-M031**Type: **STD**Substance: **N-BUTANE**

Gas flow: Air

Storage conditions: Store in a cold and dry place

Lifespan and certification: 12 months from the certificate date at 40°C (in continual use)

CERTIFICATION:By reference * ☒By double weighing ☐By successive weighings + statistics ☐

* Measured by Gas Chromatography calibrated with the **BENZENE** standard:
CPC 03287 - Takachiho CYLINDER PAMS at 100 ppb ± 1%

Total dilution flow in permeation oven: 235.99 ml/min measured with flow meter Definer 220L
Accuracy ± 1% between 15 and 30°C
Concentration obtained on airmoVOC #2460707 on 23/04/23:
17.70 ppb so 42.80 µg/m³ (at 20°C and 1013 hPa)

Permeation rate: P (40°C) = **10.1 ng/min (± 10 %)**

Saint-Antoine, 09/05/2023

Analytical Department Manager
Damien BAZINTechnical Service
Adrien FLAMBEAU

**CALIBRATION CERTIFICATE****CERTIFICATE**Customer: **CNRS ORLEANS**

Distributor:

Serial N°: **20230307-M067**Type: **STD**Substance: **N-HEXANE**

Gas flow: Air

Storage conditions: Store in a cold and dry place

Lifespan and certification: 12 months from the certificate date at 40°C (in continual use)

CERTIFICATION:By reference * ☒By double weighing ☐By successive weighings + statistics ☐

* Measured by Gas Chromatography calibrated with the BENZENE standard:
CPC 03287 - Takachiho CYLINDER PAMS at 100 ppb $\pm$ 1%

Total dilution flow in permeation oven: 235.99 ml/min measured with flow meter Definer 220L
Accuracy $\pm$ 1% between 15 and 30°C
Concentration obtained on airmoVOC #2460707 on 23/04/23:
10.25 ppb so 36.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (at 20°C and 1013 hPa)

Permeation rate: P (40°C) = **8.7 ng/min ($\pm$ 10 %)**

Saint-Antoine, 09/05/2023

Analytical Department Manager
Damien BAZINTechnical Service
Adrien FLAMBEAU

**CALIBRATION CERTIFICATE****CERTIFICATE**Customer: **CNRS ORLEANS**

Distributor:

Serial N°: **20230223-M021**Type: **STD**Substance: **BENZENE**Gas flow: **Air**Storage conditions: **Store in a cold and dry place**Lifespan and certification: **12 months from the certificate date at 40°C (in continual use)****CERTIFICATION:**By reference * ☒By double weighing ☐By successive weighings + statistics ☐

*** Measured by Gas Chromatography calibrated with the BENZENE standard:
CPC 03287 - Takachiho CYLINDER PAMS at 100 ppb $\pm$ 1%**

**Total dilution flow in permeation oven: 235.99 ml/min measured with flow meter Definer 220L
Accuracy $\pm$ 1% between 15 and 30°C**

**Concentration obtained on airmoVOC #2460707 on 23/04/23:
13.63 ppb so 44.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (at 20°C and 1013 hPa)**

Permeation rate: **P (40°C) = 10.5 ng/min ($\pm$ 10 %)**

Saint-Antoine, 09/05/2023

Analytical Department Manager
Damien BAZINTechnical Service
Adrien FLAMBEAU

**CALIBRATION CERTIFICATE****CERTIFICATE**Customer: **CNRS ORLEANS**

Distributor:

Serial N°: **20230703-M069**Type: **STD**Substance: **N-Decane**Gas flow: **Air**Storage conditions: **Store in a cold and dry place**Lifespan and certification: **12 months from the certificate date at 40°C (in continual use)****CERTIFICATION:**By reference * ☒By double weighing ☐By successive weighings + statistics ☐

*** Measured by Gas Chromatography calibrated with the BENZENE standard:
IN-0000255 - Takachiho CYLINDER BTEX at 100 ppb $\pm$ 2%**

**Total dilution flow in permeation oven: 236.83 ml/min measured with flow meter Definer 220L
Accuracy $\pm$ 1% between 15 and 30°C**

**Concentration obtained on airmoVOC #2460707 on 03/07/2023:
3.22 ppb so 19.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (at 20°C and 1013 hPa)**

Permeation rate: **P (40°C) = 4.5 ng/min ($\pm$ 10 %)**

Saint-Antoine, 04/07/2023

Analytical Department Manager
Damien BAZINTechnical Service
Adrien FLAMBEAU

Annexe IX. Coefficients de corrélation de tous les composés étalonnés

Composés	Coefficient de corrélation (R) Détecteur FID	Coefficient de corrélation (R) Détecteur MS	Composés	Coefficient de corrélation (R) Détecteur FID	Coefficient de corrélation (R) Détecteur MS
Alcanes			43 styrène	0,9999	0,9995
1 éthane	0,9996	ND	44 o-xylène	0,9998	0,9936
2 propane	0,9999	0,9926	45 <i>i</i> -propylbenzène	0,9998	0,9991
3 <i>i</i> -butane	0,9998	0,9994	46 <i>n</i> -propylbenzène	0,9999	0,9983
4 <i>n</i> -butane	0,9999	0,9997	47 <i>m</i> -éthyltoluène	0,9998	0,9989
5 cyclopentane	0,9997	0,9980	48 <i>p</i> -éthyltoluène	0,9993	0,9993
6 <i>i</i> -pentane	0,9999	0,9980	49 1,3,5-triméthylbenzène	0,9990	0,9979
7 <i>n</i> -pentane	0,9999	0,9993	50 o-éthyltoluène	0,9999	0,9999
8 2,3-diméthylbutane	0,9998	0,9973	51 1,2,4-triméthylbenzène	0,9999	0,9990
9 3-méthylpentane	0,9987	0,9994	52 1,2,3-triméthylbenzène	0,9917	0,9970
10 <i>n</i> -hexane	0,9999	0,9998	53 <i>m</i> -diéthylbenzène	0,9999	0,9996
11 2,4-diméthylpentane	0,9991	0,9998	54 <i>p</i> -diéthylbenzène	0,9999	0,9997
12 2,3-diméthylpentane	0,9995	0,9996	COVOs		
13 2,2-diméthylbutane	0,9998	0,9995	55 acroléine	0,9995	0,9994
14 2-méthylpentane	0,9998	0,9995	56 acétone	0,9979	0,9997
15 méthyl-cyclopentane	0,9998	0,9996	57 alcool isopropylique (IPA)	0,9914	0,9935
16 cyclohexane	0,9998	0,9989	58 méthyl <i>tert</i> -butylether (MTBE)	Coélué	0,9997
17 2-méthylhexane	Coélué	0,9993	59 acétate de vinyle	Coélué	0,9996
18 3-méthylhexane	0,9997	0,9998	60 méthyléthylcétone (MEK)	0,9979	0,9869
19 2,2,4-triméthylpentane	0,9998	0,9987	61 acétate d'éthyle	Coélué	0,9941
20 <i>n</i> -heptane	0,9997	0,9986	62 tétrahydrofurane (THF)	0,9999	0,9994
21 méthyl-cyclohexane	0,9985	0,9996	63 1,4-dioxane	0,9948	0,9975
22 2,3,4-triméthylpentane	0,9994	0,9987	64 méthacrylate de méthyle	Coélué	0,9992
23 2-méthylheptane	0,9998	0,9993	65 méthylisobutylcétone (MIBK)	0,9993	0,9989
24 3-méthylheptane	0,9978	0,9980	66 méthylbutylcétone (MBK)	0,9984	0,9994
25 <i>n</i> -octane	Coélué	0,9995	Composés halogénés		
26 <i>n</i> -nonane	0,9999	0,9988	67 1,1-dichloroéthane	Coélué	0,9996
27 <i>n</i> -décane	0,9999	0,9990	68 <i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	0,9999	0,9997
Alcènes			69 chloroforme	Coélué	0,9982
28 éthylène	0,9987	0,9975	70 1,2-dichloroéthane	0,9999	0,9997
29 propène	0,9999	0,9996	71 1,1,1-trichloroéthane	0,9995	0,9961
30 acétylène	0,9998	0,9992	72 tétrachlorométhane	0,9881	0,9986
31 <i>trans</i> -2-butène	0,9999	0,9998	73 1,2-dichloropropane	0,9998	0,9990
32 1-butène	0,9996	0,9994	74 bromo-dichlorométhane	Coélué	0,9971
33 <i>cis</i> -2-butène	0,9986	0,9998	75 trichloroéthène	Coélué	0,9998
34 <i>trans</i> -2-pentène	0,9999	0,9996	76 <i>trans</i> -1,3-dichloropropène	0,9993	0,9928
35 1-pentène	0,9999	0,9999	77 <i>cis</i> -1,3-dichloropropène	0,9989	0,9941
36 <i>cis</i> -2-pentène	0,9998	0,9993	78 1,1,2-trichloroéthane	0,9996	0,9925
37 isoprène	0,9998	0,9998	79 dibromo-chlorométhane	Coélué	0,9975
38 α -pinène	0,9998	0,9995	80 1,2-dibromoéthane	0,9998	0,9947
Composés aromatiques			81 tétrachloroéthène	Coélué	0,9959
39 benzène	0,9999	0,9994	82 chlorobenzène	0,9998	0,9997
40 toluène	0,9990	0,9960	83 1,3-dichlorobenzène	0,9999	0,9987
41 éthylbenzène	0,9999	0,9995	84 1,4-dichlorobenzène	0,9998	0,9998
42 <i>m</i> & <i>p</i> -xylènes	0,9999	0,9951	85 1,2-dichlorobenzène	0,9999	0,9995

Annexe X. Etude de la répétabilité : RSD à 4 ppb

Composés	RSD à 4 ppbv Décteur FID	RSD à 4 ppbv Décteur MS	Composés	RSD à 4 ppbv Décteur FID	RSD à 4 ppbv Décteur MS
Alcanes			43 styrène	1,69 %	6,05 %
1 éthane	2,66 %	ND	44 o-xylène	1,34 %	2,13 %
2 propane	2,11 %	12,6 %	45 i-propylbenzène	1,62 %	8,38 %
3 i-butane	2,89 %	4,12 %	46 n-propylbenzène	2,12 %	0,17 %
4 n-butane	0,68 %	7,71 %	47 m-éthyltoluène	2,12 %	3,87 %
5 cyclopentane	1,09 %	9,82 %	48 p-éthyltoluène	3,41 %	2,44 %
6 i-pentane	0,98 %	5,00 %	49 1,3,5-triméthylbenzène	2,25 %	3,03 %
7 n-pentane	0,65 %	3,91 %	50 o-éthyltoluène	1,45 %	4,07 %
8 2,3-diméthylbutane	0,95 %	4,39 %	51 1,2,4-triméthylbenzène	2,89 %	2,87 %
9 3-méthylpentane	1,14 %	2,98 %	52 1,2,3-triméthylbenzène	2,46 %	6,61 %
10 n-hexane	0,97 %	6,67 %	53 m-diéthylbenzène	2,73 %	9,39 %
11 2,4-diméthylpentane	0,79 %	5,87 %	54 p-diéthylbenzène	3,19 %	7,02 %
12 2,3-diméthylpentane	1,26 %	9,59 %	COVos		
13 2,2-diméthylbutane	0,34 %	1,85 %	55 acroléine	2,04 %	10,6 %
14 2-méthylpentane	0,75 %	0,84 %	56 acétone	5,79 %	5,45 %
15 méthyl-cyclopentane	0,45 %	3,32 %	57 alcool isopropylique (IPA)	1,12 %	7,76 %
16 cyclohexane	0,53 %	1,48 %	58 méthyl tert- butylether (MTBE)	Coélué	2,78 %
17 2-méthylhexane	Coélué	8,32 %	59 acétate de vinyle	Coélué	7,49 %
18 3-méthylhexane	1,03 %	2,16 %	60 méthyléthylcétone (MEK)	2,52 %	4,37 %
19 2,2,4-triméthylpentane	0,22 %	1,07 %	61 acétate d'éthyle	Coélué	6,79 %
20 n-heptane	0,89 %	0,81 %	62 tétrahydrofurane (THF)	1,69 %	5,47 %
21 méthyl-cyclohexane	1,37 %	3,32 %	63 1,4-dioxane	2,44 %	7,28 %
22 2,3,4-triméthylpentane	0,50 %	1,07 %	64 méthacrylate de méthyle	Coélué	3,43 %
23 2-méthylheptane	0,62 %	5,24 %	65 méthylisobutylcétone (MIBK)	1,31 %	8,13 %
24 3-méthylheptane	0,63 %	4,88 %	66 méthylbutylcétone (MBK)	2,77 %	7,78 %
25 n-octane	Coélué	0,04 %	Composés halogénés		
26 n-nonane	2,24 %	4,14 %	67 1,1-dichloroéthane	Coélué	2,09 %
27 n-décane	3,78 %	1,67 %	68 cis-1,2-dichloroéthène	0,94 %	2,67 %
Alcènes			69 chloroforme	Coélué	1,61 %
28 éthylène	2,65 %	9,46 %	70 1,2-dichloroéthane	1,46 %	4,18 %
29 propène	1,43 %	5,11 %	71 1,1,1-trichloroéthane	1,15 %	8,91 %
30 acétylène	1,37 %	4,78 %	72 tétrachlorométhane	3,69 %	6,99 %
31 trans-2-butène	0,98 %	5,73 %	73 1,2-dichloropropane	3,42 %	7,95 %
32 1-butène	1,84 %	4,22 %	74 bromo-dichlorométhane	Coélué	5,35 %
33 cis-2-butène	1,48 %	4,15 %	75 trichloroéthène	Coélué	3,19 %
34 trans-2-pentène	0,87 %	4,13 %	76 trans-1,3-dichloropropène	1,13 %	10,0 %
35 1-pentène	0,78 %	5,37 %	77 cis-1,3-dichloropropène	1,32 %	4,62 %
36 cis-2-pentène	0,67 %	4,38 %	78 1,1,2-trichloroéthane	3,83 %	7,08 %
37 isoprène	0,92 %	5,98 %	79 dibromo-chlorométhane	Coélué	6,27 %
38 α-pinène	0,94 %	0,63 %	80 1,2-dibromoéthane	0,44 %	6,43 %
Composés aromatiques			81 tétrachloroéthène	Coélué	3,28 %
39 benzène	0,64 %	1,23 %	82 chlorobenzène	1,73 %	1,59 %
40 toluène	0,76 %	1,56 %	83 1,3-dichlorobenzène	2,31 %	7,95 %
41 éthylbenzène	0,97 %	0,66 %	84 1,4-dichlorobenzène	3,20 %	7,95 %
42 m&p-xylènes	2,08 %	1,13 %	85 1,2-dichlorobenzène	2,27 %	7,86 %

Annexe XI. Etude de l'exactitude : Pourcentages de recouvrement à 4 ppb

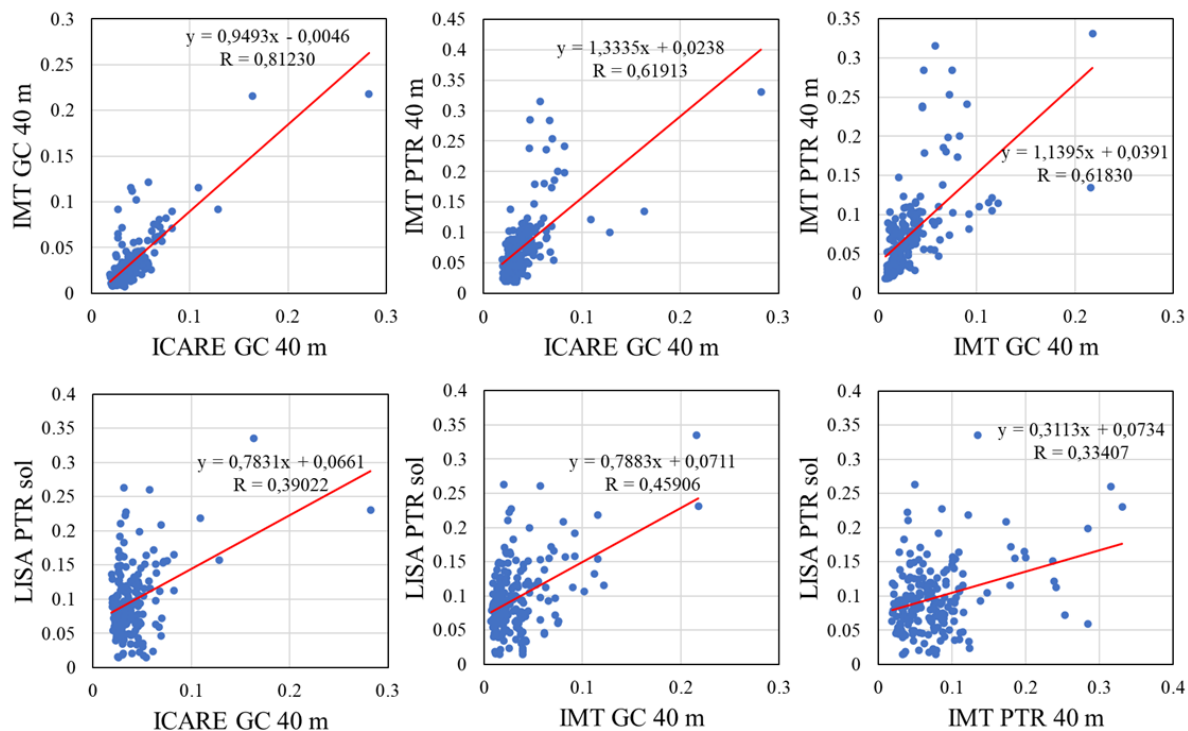
Composés	Exactitude %R à 4 ppbv Décteur FID	Exactitude %R à 4 ppbv Décteur MS	Composés	Exactitude %R à 4 ppbv Décteur FID	Exactitude %R à 4 ppbv Décteur MS
Alcanes			43 styrène	99,1 %	98,2 %
1 éthane	94,5 %	ND	44 o-xylène	99,0 %	92,8 %
2 propane	99,2 %	94,2 %	45 <i>i</i> -propylbenzène	98,1 %	96,6 %
3 <i>i</i> -butane	97,1 %	95,9 %	46 <i>n</i> -propylbenzène	98,7 %	99,5 %
4 <i>n</i> -butane	99,5 %	99,4 %	47 <i>m</i> -éthyltoluène	97,4 %	99,9 %
5 cyclopentane	98,0 %	90,2 %	48 <i>p</i> -éthyltoluène	96,2 %	97,8 %
6 <i>i</i> -pentane	99,6 %	99,4 %	49 1,3,5-triméthylbenzène	95,2 %	91,9 %
7 <i>n</i> -pentane	99,0 %	97,2 %	50 o-éthyltoluène	99,6 %	96,0 %
8 2,3-diméthylbutane	98,5 %	94,7 %	51 1,2,4-triméthylbenzène	98,8 %	91,2 %
9 3-méthylpentane	98,4 %	99,9 %	52 1,2,3-triméthylbenzène	91,4 %	94,9 %
10 <i>n</i> -hexane	99,3 %	97,1 %	53 <i>m</i> -diéthylbenzène	97,3 %	99,6 %
11 2,4-diméthylpentane	96,3 %	96,0 %	54 <i>p</i> -diéthylbenzène	97,5 %	98,6 %
12 2,3-diméthylpentane	96,2 %	95,9 %	COVOs		
13 2,2-diméthylbutane	98,8 %	98,1 %	55 acroléine	97,4 %	98,3 %
14 2-méthylpentane	98,1 %	99,4 %	56 acétone	91,7 %	97,8 %
15 méthyl-cyclopentane	99,1 %	95,7 %	57 alcool isopropylique (IPA)	86,4 %	92,1 %
16 cyclohexane	98,0 %	98,3 %	58 méthyl <i>tert</i> -butylether (MTBE)	<i>Coélué</i>	97,9 %
17 2-methylhexane	<i>Coélué</i>	98,6 %	59 acétate de vinyle	<i>Coélué</i>	99,3 %
18 3-methylhexane	97,9 %	99,8 %	60 méthyléthylcétone (MEK)	86,2 %	80,2 %
19 2,2,4-triméthylpentane	97,1 %	90,1 %	61 acétate d'éthyle	<i>Coélué</i>	80,7 %
20 <i>n</i> -heptane	98,4 %	90,5 %	62 tétrahydrofurane (THF)	97,0 %	94,1 %
21 méthyl-cyclohexane	95,8 %	92,7 %	63 1,4-dioxane	71,3 %	85,0 %
22 2,3,4-triméthylpentane	99,7 %	90,1 %	64 méthacrylate de méthyle	<i>Coélué</i>	94,1 %
23 2-méthylheptane	98,2 %	95,5 %	65 méthylisobutylcétone (MIBK)	92,7 %	97,7 %
24 3-méthylheptane	97,1 %	95,1 %	66 méthylbutylcétone (MBK)	91,5 %	97,5 %
25 <i>n</i> -octane	<i>Coélué</i>	98,1 %	Composés halogénés		
26 <i>n</i> -nonane	98,9 %	96,8 %	67 1,1-dichloroéthane	<i>Coélué</i>	96,4 %
27 <i>n</i> -décane	99,9 %	98,2 %	68 <i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	99,5 %	98,4 %
Alcènes			69 chloroforme	<i>Coélué</i>	96,0 %
28 éthylène	94,7 %	93,2 %	70 1,2-dichloroéthane	96,6 %	95,4 %
29 propène	98,9 %	97,9 %	71 1,1,1-trichloroéthane	94,9 %	91,5 %
30 acétylène	99,2 %	98,6 %	72 tétrachlorométhane	81,0 %	95,6 %
31 <i>trans</i> -2-butène	99,0 %	97,7 %	73 1,2-dichloropropane	97,9 %	93,0 %
32 1-butène	98,6 %	98,1 %	74 bromo-dichlorométhane	<i>Coélué</i>	91,0 %
33 <i>cis</i> -2-butène	95,6 %	99,7 %	75 trichloroéthène	<i>Coélué</i>	98,7 %
34 <i>trans</i> -2-pentène	99,9 %	96,6 %	76 <i>trans</i> -1,3-dichloropropène	99,7 %	86,3 %
35 1-pentène	99,2 %	99,1 %	77 <i>cis</i> -1,3-dichloropropène	88,8 %	81,9 %
36 <i>cis</i> -2-pentène	99,8 %	96,8 %	78 1,1,2-trichloroéthane	93,4 %	86,6 %
37 isoprène	98,0 %	94,4 %	79 dibromo-chlorométhane	<i>Coélué</i>	95,7 %
38 α -pinène	96,6 %	98,2 %	80 1,2-dibromoéthane	94,0 %	81,4 %
Composés aromatiques			81 tétrachloroéthène	<i>Coélué</i>	91,6 %
39 benzène	98,9 %	95,3 %	82 chlorobenzène	97,5 %	99,9 %
40 toluène	99,7 %	98,8 %	83 1,3-dichlorobenzène	97,9 %	94,3 %
41 éthylbenzène	98,4 %	99,7 %	84 1,4-dichlorobenzène	97,0 %	97,0 %
42 <i>m</i> & <i>p</i> -xylènes	98,6 %	93,2 %	85 1,2-dichlorobenzène	96,5 %	93,5 %

Annexe XII. Limites de détection des composés

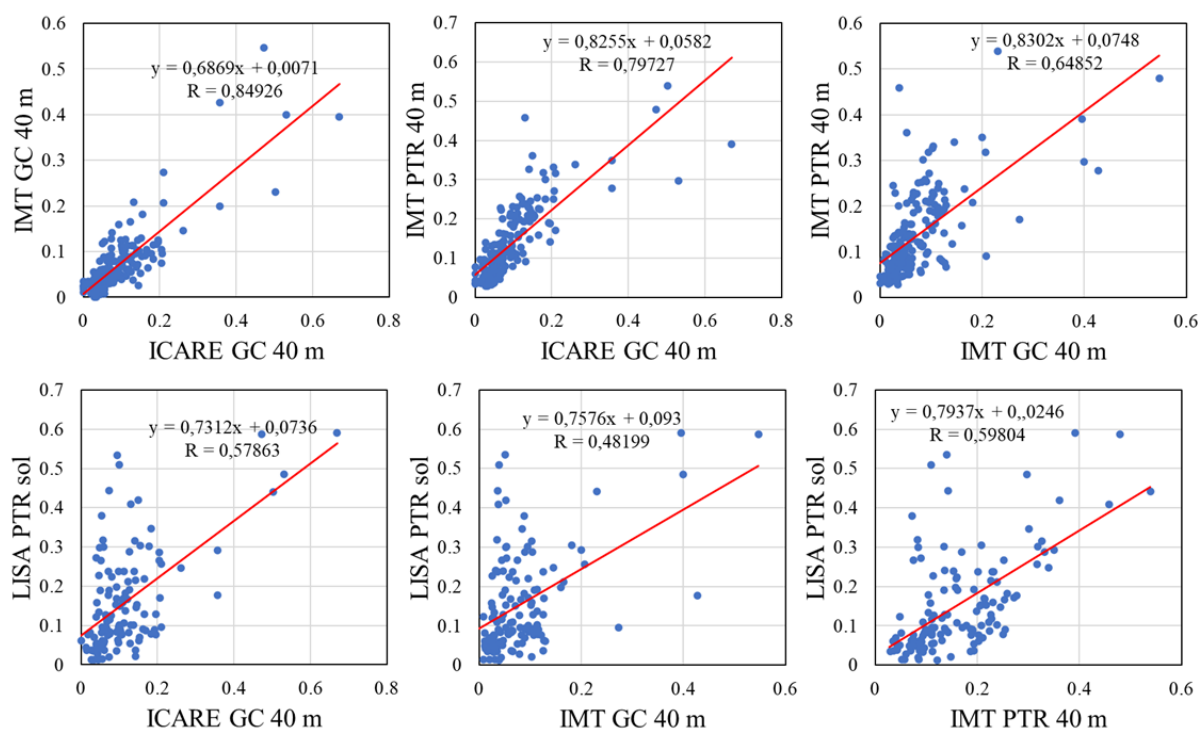
Composés	MDL (ppbv) Détecteur FID	MDL (ppbv) Détecteur MS	Composés	MDL (ppbv) Détecteur FID	MDL (ppbv) Détecteur MS
Alcanes			43 styrène	0,006	0,092
1 éthane	0,048	ND	44 o-xylène	0,054	0,054
2 propane	0,092	0,132	45 <i>i</i> -propylbenzène	0,041	0,041
3 <i>i</i> -butane	0,050	0,105	46 <i>n</i> -propylbenzène	0,018	0,059
4 <i>n</i> -butane	0,046	0,298	47 <i>m</i> -éthyltoluène	0,015	0,028
5 cyclopentane	0,077	0,307	48 <i>p</i> -éthyltoluène	0,013	0,085
6 <i>i</i> -pentane	0,061	0,228	49 1,3,5-triméthylbenzène	0,016	0,082
7 <i>n</i> -pentane	0,085	0,159	50 <i>o</i> -éthyltoluène	0,023	0,023
8 2,3-diméthylbutane	0,025	0,328	51 1,2,4-triméthylbenzène	0,029	0,040
9 3-méthylpentane	0,076	0,228	52 1,2,3-triméthylbenzène	0,104	0,046
10 <i>n</i> -hexane	0,058	0,223	53 <i>m</i> -diéthylbenzène	0,052	0,032
11 2,4-diméthylpentane	0,046	0,234	54 <i>p</i> -diéthylbenzène	0,124	0,046
12 2,3-diméthylpentane	0,010	0,049	COVOs		
13 2,2-diméthylbutane	0,015	0,044	55 acroléine	0,093	0,277
14 2-méthylpentane	0,022	0,081	56 acétone	0,065	0,153
15 méthyl-cyclopentane	0,027	0,141	57 alcool isopropylique (IPA)	0,130	0,404
16 cyclohexane	0,017	0,175	58 méthyl <i>tert</i> -butylether (MTBE)	Coélué	0,216
17 2-méthylhexane	Coélué	0,105	59 acétate de vinyle	Coélué	0,431
18 3-méthylhexane	0,029	0,153	60 méthyléthylcétone (MEK)	0,124	0,068
19 2,2,4-triméthylpentane	0,031	0,053	61 acétate d'éthyle	Coélué	0,179
20 <i>n</i> -heptane	0,053	0,045	62 tétrahydrofurane (THF)	0,140	0,088
21 méthyl-cyclohexane	0,019	0,141	63 1,4-dioxane	0,146	0,213
22 2,3,4-triméthylpentane	0,017	0,053	64 méthacrylate de méthyle	Coélué	0,273
23 2-méthylheptane	0,016	0,074	65 méthylisobutylcétone (MIBK)	0,324	0,760
24 3-méthylheptane	0,022	0,124	66 méthylbutylcétone (MBK)	0,060	0,159
25 <i>n</i> -octane	Coélué	0,117	Composés halogénés		
26 <i>n</i> -nonane	0,018	0,109	67 1,1-dichloroéthane	Coélué	0,098
27 <i>n</i> -décane	0,012	0,086	68 <i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	0,098	0,129
Alcènes			69 chloroforme	Coélué	0,108
28 éthylène	0,192	0,208	70 1,2-dichloroéthane	0,148	0,157
29 propène	0,057	0,436	71 1,1,1-trichloroéthane	0,078	0,237
30 acétylène	0,085	0,406	72 tétrachlorométhane	0,618	0,345
31 <i>trans</i> -2-butène	0,085	0,215	73 1,2-dichloropropane	0,168	0,139
32 1-butène	0,052	0,282	74 bromo-dichlorométhane	Coélué	0,197
33 <i>cis</i> -2-butène	0,080	0,067	75 trichloroéthène	Coélué	0,143
34 <i>trans</i> -2-pentène	0,053	0,324	76 <i>trans</i> -1,3-dichloropropène	0,151	0,182
35 1-pentène	0,044	0,133	77 <i>cis</i> -1,3-dichloropropène	0,332	0,312
36 <i>cis</i> -2-pentène	0,065	0,270	78 1,1,2-trichloroéthane	0,144	0,279
37 isoprène	0,053	0,909	79 dibromo-chlorométhane	Coélué	0,243
38 α -pinène	0,023	0,032	80 1,2-dibromoéthane	0,167	0,182
Composés aromatiques			81 tétrachloroéthène	Coélué	0,258
39 benzène	0,019	0,018	82 chlorobenzène	0,042	0,268
40 toluène	0,018	0,026	83 1,3-dichlorobenzène	0,245	0,216
41 éthylbenzène	0,012	0,043	84 1,4-dichlorobenzène	0,131	0,131
42 <i>m&p</i> -xylènes	0,017	0,057	85 1,2-dichlorobenzène	0,277	0,323

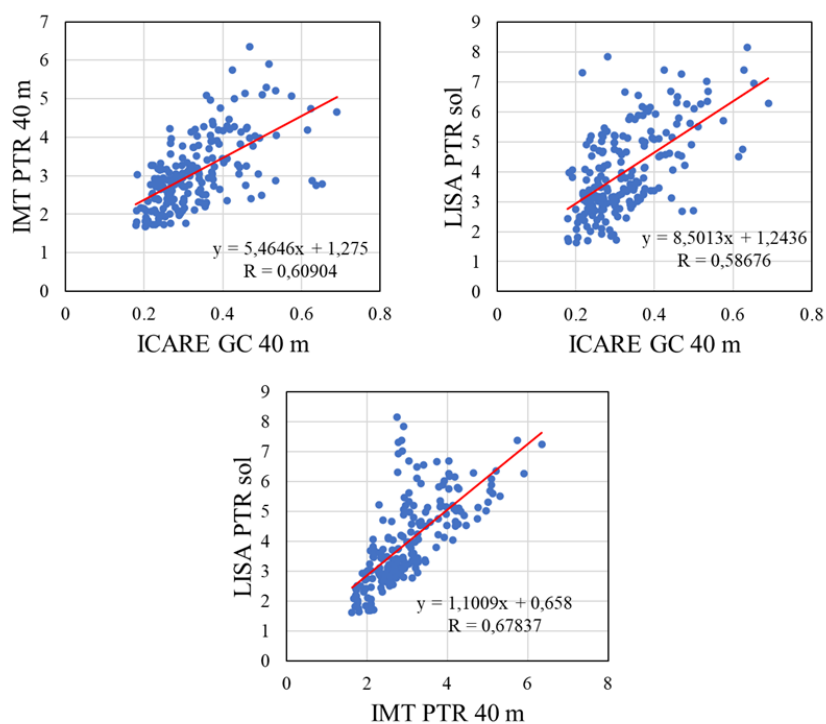
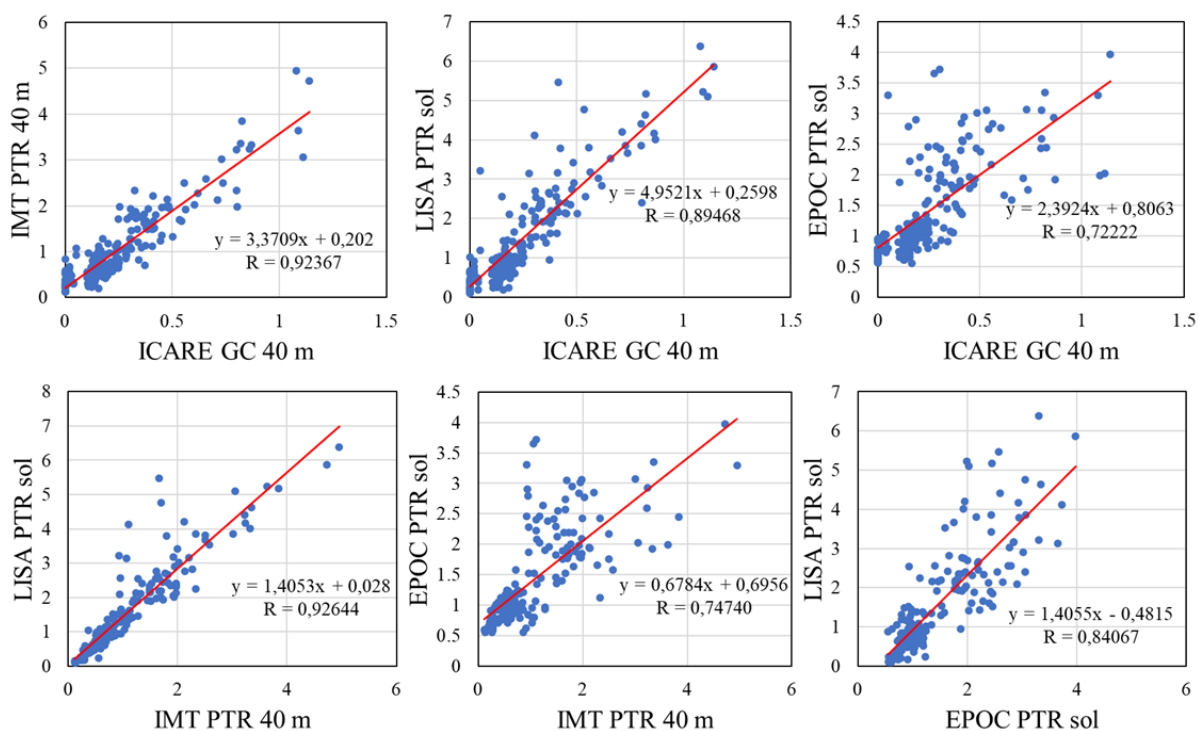
Annexe XIII. Droites de corrélation des mesures de COV déployés lors de la campagne ACROSS

benzène :

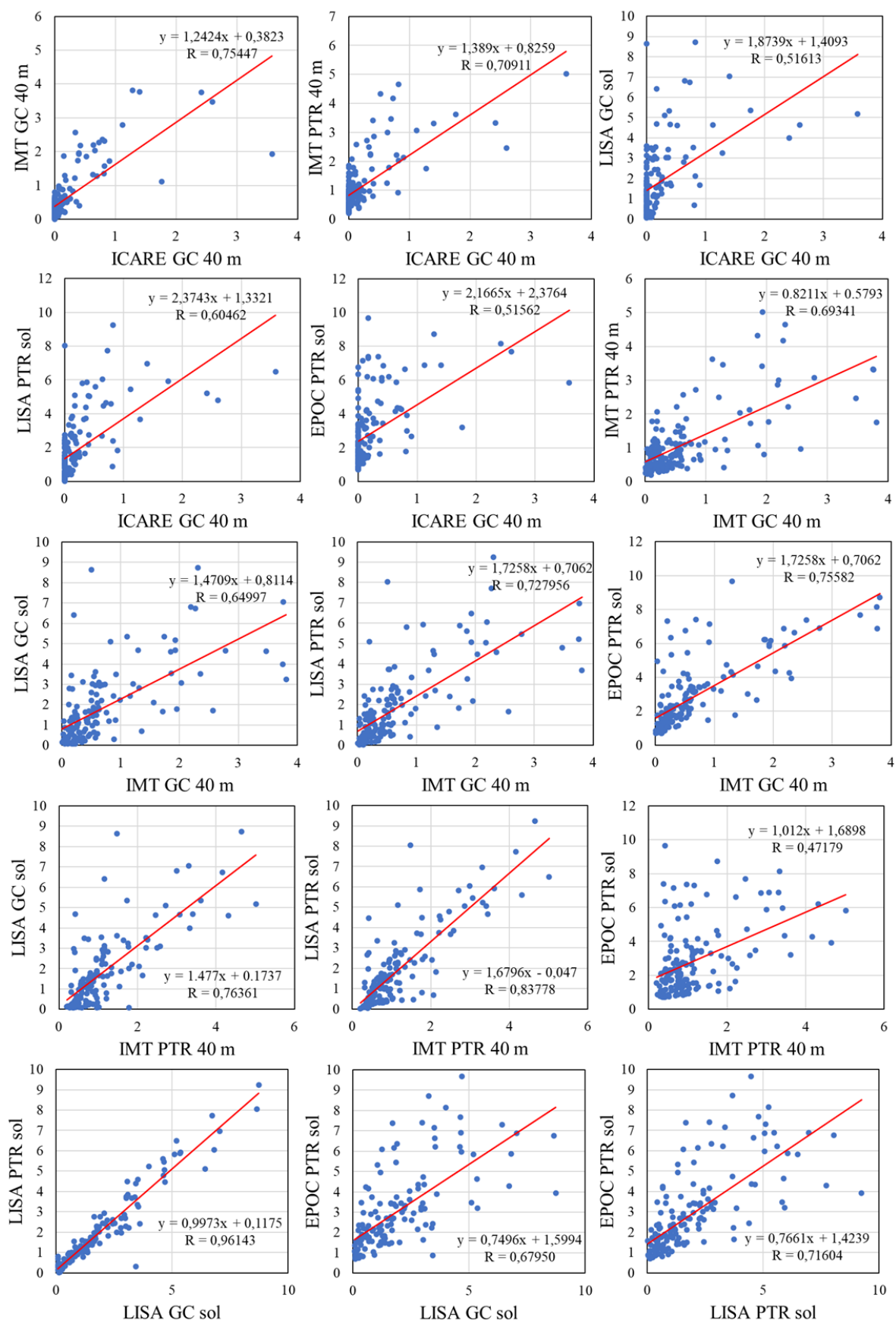


toluène :

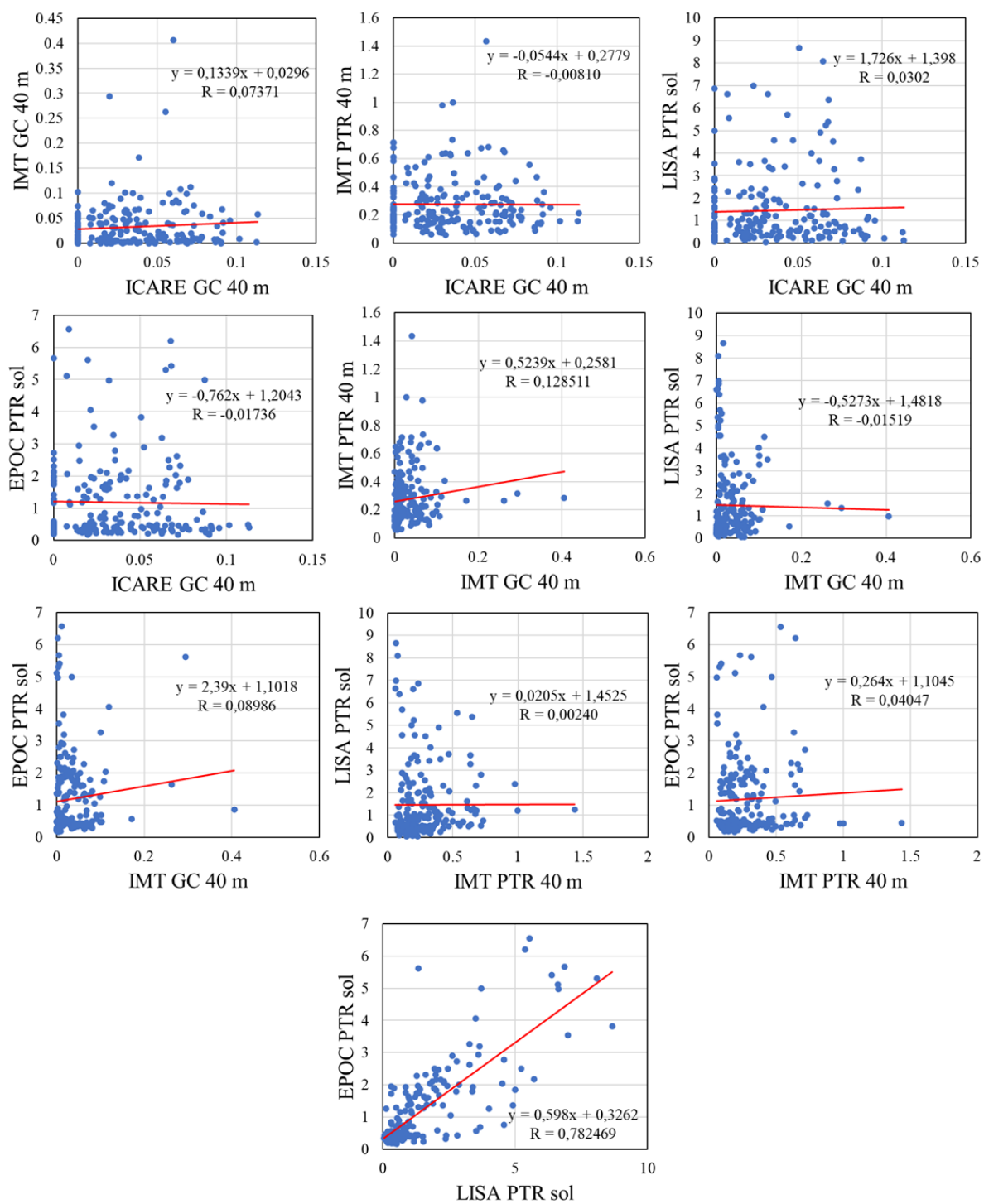


acétone :**méthylvinyl cétone et méthacroléine**

isoprène



monoterpènes



Annexe XIV. Calculs des temps de résidence dans le montage expérimental - campagne HECTIC

Pièce	Volume (mL)
Mélangeur	334.5
Manifold 1	560.6
Manifold 2	536.6
Tube Chambre / Mélangeur	171.1
Tube Mélangeur / Manifold 1	61.77
Tube Manifold 1 / Manifold 2	244.2

Temps de résidence Manifold 1 :

$$t_{R1} = \left(\frac{V_{\text{mélangeur}} + V_{\text{tube mélangeur/M1}} + V_{M1}}{(d_{\text{chambre}} + d_{\text{air humidité}}) \times 1000} + \frac{V_{\text{tube chambre/mélangeur}}}{d_{\text{chambre}} \times 1000} \right) \times 60$$

$$t_{R1} = \left(\frac{334,5 + 61,77 + 560,6}{(9 + 7) \times 1000} + \frac{171,1}{9 \times 1000} \right) \times 60 = 4,7 \text{ s}$$

V est le volume de chaque pièce en mL.

$d_{\text{air humidité}}$ correspond au débit provenant l'air humide généré $d_{\text{air humidité}} = 7 \text{ L.min}^{-1}$.

d_{chambre} correspond au débit provenant de la chambre HELIOS : $d_{\text{chambre}} = d_{\text{total}} - d_{\text{air humidité}} = 16 - 7 = 9 \text{ L.min}^{-1}$.

Temps de résidence Manifold 2 :

$$t_{R2} = \left(\frac{V_{\text{mélangeur}} + V_{\text{tube mélangeur/M1}} + V_{M1} + V_{\text{tube M1/M2}} + V_{M2}}{(d_{\text{chambre}} + d_{\text{air humidité}}) \times 1000} + \frac{V_{\text{tube chambre/mélangeur}}}{d_{\text{chambre}} \times 1000} \right) \times 60$$

$$t_{R2} = \left(\frac{334,5 + 61,77 + 560,6 + 244,2 + 536,6}{(9 + 7) \times 1000} + \frac{171,1}{9 \times 1000} \right) \times 60 = 7,6 \text{ s}$$

V est le volume de chaque pièce en mL.

$d_{\text{air humidité}}$ correspond au débit provenant l'air humide généré $d_{\text{air humidité}} = 7 \text{ L.min}^{-1}$.

d_{chambre} correspond au débit provenant de la chambre HELIOS : $d_{\text{chambre}} = d_{\text{total}} - d_{\text{air humidité}} = 16 - 7 = 9 \text{ L.min}^{-1}$.

Annexe XV. Calculs expérimentaux des concentrations en interférents dans les cylindres

Calcul de la concentration dans la chambre HELIOS

$$m_{\text{composé}} = V_{\text{injecté}} \times 10^{-3} \times d_{\text{composé}} \times p_{\text{composé}}$$

Avec, $m_{\text{composé}}$ en g, $V_{\text{injecté}}$; le volume de composé injecté dans HELIOS en μL , $d_{\text{composé}}$; la densité du composé et $p_{\text{composé}}$; la pureté du composé.

Exemple de l'injection du linalol :

$$m_{\text{linalol}} = 5 \times 10^{-3} \times 0,861 \times 0,97 = 4,18.10^{-3} \text{ g}$$

D'après la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Donc, la concentration pour un gaz parfait en molécule.cm^{-3} :

$$C_{\text{gaz parfait}} = \frac{P \times 10^{-6} \times N_A}{P_{\text{atm}} \times R \times T}$$

Avec, P ; la pression dans la chambre en bar, N_A ; le nombre d'Avogadro, P_{atm} ; une atmosphère en bar, R ; la constante des gaz parfaits en $\text{cm}^3.\text{atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et T ; la température de la chambre en K.

Exemple de l'injection du linalol :

$$C_{\text{gaz parfait}} = \frac{1,001 \times 6,022.10^{23}}{1,01324 \times 82,06 \times 298} = 2,432.10^{19} \text{ molécule.cm}^{-3}$$

La concentration du composé en molécule.cm^{-3} est :

$$C_{\text{composé}} = \frac{m_{\text{composé}} \times N_A}{M_{\text{composé}} \times V_{\text{chambre}} \times 1000}$$

Avec, $m_{\text{composé}}$ en g, N_A ; le nombre d'Avogadro, $M_{\text{composé}}$; la masse moléculaire du composé en g.mol^{-1} et V_{chambre} ; le volume de la chambre en L.

Exemple de l'injection du linalol :

$$C_{\text{linalol}} = \frac{4,18.10^{-3} \times 6,022.10^{23}}{154,25 \times 90000 \times 1000} = 1,81.10^{11} \text{ molécule.cm}^{-3}$$

La concentration du composé dans la chambre en ppb est donc :

$$C_{\text{chambre}} = \frac{C_{\text{composé}}}{C_{\text{gaz parfait}}} = \frac{1,81.10^{11}}{2,432.10^{19}} = 7,40 \text{ ppb}$$

Calcul des concentrations des composés injectés dans HELIOS mesurés par le PTR-ToF-MS

Le dispositif expérimental induit une dilution de la concentration des composés dans la chambre due au débit d'air humide ajouté via le mélangeur. Pour calculer les concentrations des composés dilués mesurées par le PTR-ToF-MS en ppb, l'équation suivante est utilisée :

$$C_{dil} = \frac{C_{chambre} \times D_{chambre}}{D_{chambre} + D_{humidité}}$$

Avec, $C_{chambre}$; la concentration du composé dans la chambre en ppb, $D_{chambre}$; le débit provenant de la chambre en $L \cdot min^{-1}$, et $D_{humidité}$; le débit provenant du générateur d'humidité en $L \cdot min^{-1}$.

Exemple du linalol :

$$C_{dil} (linalol) = \frac{7,40 \times 9}{9 + 7} = 4,16 \text{ ppb}$$

Les concentrations diluées des composés injectés dans la chambre sont présentées dans le tableau suivant :

Composé	V_{inj} (μL)	$C_{chambre}$ (ppb)	C_{dil} (ppb)
MBO	5	13,1	7,37
linalol	5	7,44	4,16
α -terpinéol	5	8,08	4,56

Calcul des concentrations dans les cylindres

Enfin, pour calculer les concentrations dans les cylindres d'interférents, les signaux du PTR-ToF-MS sont soustraits comme montré dans la Figure V-11 puis les concentrations mesurées des cylindres sont calculées avec la formule suivante :

$$C_{cylindre \text{ mesuré}} = \frac{C_{dil} \times S_{cyl}}{S_{dil}}$$

Avec, C_{dil} , la concentration du composé injecté dans la chambre diluée, S_{cyl} , le signal du cylindre mesuré et S_{dil} ; le signal du composé injecté dans la chambre, diluée.

Pour remonter à la concentration dans le cylindre en ppm, l'équation suivante est utilisée :

$$C_{cylindre} = \frac{C_{cylindre \text{ mesuré}} \times 10^{-3} \times (D_{manifold} + D_{cylindre})}{D_{cylindre}}$$

Avec, $C_{cylindre \text{ mesuré}}$ en ppb, $D_{manifold}$; le débit dans le dispositif expérimental en $L \cdot min^{-1}$, et $D_{cylindre}$; le débit du cylindre contrôlé par un MFC (MKS Instruments, USA) en $L \cdot min^{-1}$.

Les concentrations des cylindres sont finalement présentées dans le tableau suivant :

Composé	Concentration diluée du cylindre (ppb)	$D_{cylindre}$ ($L \cdot min^{-1}$)	Concentration dans le cylindre (ppm)
MBO	7,24	20	5,799
linalol	6,82	108	1,018
α -terpinéol	3,42	108	0,510

Annexe XVI. Etalonnages et incertitudes des instruments de l'inter-comparaison HECTIC

	Etalonnage	Incertitudes monoterpènes	Incertitudes isoprène	Incertitudes BTEX
PTR 1			5 à 10 %	
PTR 2	GCU (Ionicon) + cylindre 1 ppm certifié par NPL	$I_{\text{somme MT}} = 10,8 \%$	5,3 %	$I_{\text{benzène}} = 5,1 \%$ $I_{\text{toluène}} = 5,1 \%$ $I_{\text{C8}} = 5,1 \%$
PTR 3	LCU (Ionicon) + standards liquides + cylindre certifié par NPL		5 à 10 %	
PTR 4	GCU (Ionicon) + cylindre NPL 1 ppm certifié (gamme 1 - 100 ppb)	$I_{\text{somme MT}} = 10,8 \%$	5,3 %	$I_{\text{benzène}} = 5,1 \%$ $I_{\text{toluène}} = 5,1 \%$ $I_{\text{C8}} = 5,1 \%$
PTR 5	Cylindre SIAD 1 ppm		5 à 10 %	
GC 1	Cylindres 100 ppb PAMS et TO15 (Takachiho) (gamme 0,5 - 10 ppb)	$I_{\text{MT}} = 4 \%$ $I_{\text{somme MT}} = 8 \%$	2,5 %	$I_{\text{benzène}} = 1,9 \%$ $I_{\text{toluène}} = 1,6 \%$ $I_{\text{éthylbenzène}} = 2,3 \%$ $I_{\text{m\&p-xylènes}} = 2,9 \%$ $I_{\text{o-xylène}} = 2,2 \%$
GC 2	Cylindre NPL 200 ppb certifié	$I_{\text{somme MT}} = 5 \%$	2,1 %	$I_{\text{benzène}} = 2,2 \%$ $I_{\text{toluène}} = 2,7 \%$ $I_{\text{éthylbenzène}} = 2,5 \%$ $I_{\text{m\&p-xylènes}} = 2,6 \%$ $I_{\text{o-xylène}} = 2,6 \%$
GC 3	Système d'étalonnage + tubes à perméation : benzène, dodécane (Chromatotec) LCU (Ionicon)	$I_{\text{MT}} = 4 \%$ $I_{\text{somme MT}} = 8 \%$	2,5 %	$I_{\text{benzène}} = 1,9 \%$ $I_{\text{toluène}} = 1,6 \%$ $I_{\text{éthylbenzène}} = 2,3 \%$ $I_{\text{m\&p-xylènes}} = 2,9 \%$ $I_{\text{o-xylène}} = 2,2 \%$
GC 4	Cylindre NPL 4,5 ppb		5 à 10 %	
GC 5	Cylindre NPL 4,5 ppb		5 à 10 %	
Tube Tenax 1	Cylindres NPL et NIST certifiés	$I_{\text{somme MT}} = 7 \%$	7 %	7 %

Optimisation et évaluation d'un chromatographe en phase gazeuse avec double détection pour la mesure en ligne de composés organiques volatils en laboratoire et sur le terrain

Résumé :

Malgré les efforts actuels pour améliorer la qualité de l'air et réduire les émissions de gaz ayant un impact sur le changement climatique, la pollution atmosphérique demeure un problème majeur de notre siècle. Parmi les composants de l'atmosphère, les gaz traces tels que les composés organiques volatils (COV), qu'ils soient d'origine anthropique ou biogénique, nécessitent une attention et un suivi particuliers, tant pour l'étude de leurs produits d'oxydation que pour leur impact direct sur la santé humaine. Pour améliorer les connaissances sur leur devenir dans l'atmosphère, une combinaison d'études de terrain, en laboratoire et avec des modèles est nécessaire. La fiabilité de l'interprétation de la dégradation de ces gaz dépend grandement de la qualité de leurs mesures. Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour suivre les concentrations en COV, telles que le spectromètre de masse à temps de vol par réaction de transfert de protons (PTR-ToF-MS) et le chromatographe gazeux à désorption thermique (TD-GC). L'objectif de cette thèse est d'optimiser et d'évaluer un TD-GC avec une double détection : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse (MS). Ce système est conçu pour la mesure en ligne de COV contenant 2 à 16 atomes de carbone en laboratoire ou sur le terrain. Les performances de l'instrument ont tout d'abord été étudiées pour plus de 80 composés sur chaque détecteur. Un programme de traitement de données automatique conçu pour sélectionner le résultat le plus fiable entre le FID et le MS a été développé et validé. L'instrument a ensuite été déployé lors de la campagne de terrain ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt*) dans la forêt de Rambouillet. Lors de cette campagne, des écarts importants ont été observés entre les mesures des monoterpènes par PTR-ToF-MS et par TD-GC. Ce désaccord entre les deux techniques a motivé l'organisation d'une campagne d'inter-comparaison en laboratoire, dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS. Cette campagne (HECTIC : *HElios Chamber Terpene Instrumental Comparison*) avait pour but de tester différents paramètres (étalonnages, humidité, ozone, interférents,...) pouvant impacter la quantification des terpènes dans l'air ambiant et d'établir des recommandations de mesures pour les deux techniques.

Mots clés : composés organiques volatils, chromatographe gazeux à désorption thermique, qualité de l'air, pollution atmosphérique, campagne de terrain, inter-comparaison analytique

Optimization and evaluation of a gas chromatograph with dual detection for on-line measurement of volatile organic compounds in the laboratory and in the field

Abstract:

Despite current effort to improve air quality and reduce gas emissions that have an impact on climate change, air pollution remains one of the major challenges of our century. Among the constituents of the atmosphere, trace gases such as anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (VOCs) require particular attention, both for the study of their oxidation processes as well as their direct impact on human health. To improve our knowledge of their fate in the atmosphere, a combination of field, laboratory and model studies is required. The accuracy of interpreting the degradation of these gases is strongly dependent on the precision of their concentration measurements. Today, a number of techniques exist for monitoring VOC concentrations, such as proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-ToF-MS) and thermal desorption gas chromatography (TD-GC). The aim of this thesis is to optimize and evaluate a TD-GC with dual detection: Flame Ionization Detector (FID) and Mass Spectrometer (MS). The system is designed for on-line measurements of VOCs containing 2 to 16 carbon atoms in the laboratory or in the field. The instrument's performance was first studied for over 80 compounds on each detector. An automatic data processing program designed to select the most reliable result between FID and MS was developed and validated. The instrument was then deployed during the ACROSS (*Atmospheric ChemistRy Of the Suburban foreSt*) field campaign in the Rambouillet forest. This campaign provided an opportunity to test the instrument in real conditions and compare its results with those of other participating laboratories. Significant discrepancies were observed between monoterpene measurements by PTR-ToF-MS and TD-GC. This disagreement between the two techniques led to the organization of an intercomparison laboratory campaign which took place in the HELIOS atmospheric simulation chamber. The goal of the HECTIC (*Helios Chamber Terpene Instrumental Comparison*) campaign was to test various parameters (calibrations, humidity, ozone, interferents, etc.) that could have an impact on the quantification of terpenes in ambient air. The results enabled us to establish best practice for the two techniques, and to implement modifications to make the TD-GC studied during this thesis more reliable.

Keywords : volatile organic compounds, thermal desorption gas chromatograph, air quality, atmospheric pollution, field campaign, analytical intercomparison