



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de la matière organique particulaire dans l'atmosphère : processus de formation et caractérisation

Véronique Riffault

► **To cite this version:**

Véronique Riffault. Contribution à l'étude de la matière organique particulaire dans l'atmosphère : processus de formation et caractérisation. Océan, Atmosphère. Université de Lille 1, 2012. tel-03125166

**HAL Id: tel-03125166**

**<https://hal.science/tel-03125166>**

Submitted on 29 Jan 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Mémoire d'habilitation

présenté par

Véronique RIFFAULT

en vue d'obtenir le diplôme  
d'Habilitation à diriger des recherches  
de l'Université de Lille 1

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

**Contribution à l'étude de la  
matière organique particulaire dans l'atmosphère :  
processus de formation et caractérisation**

Date de la soutenance : 4 octobre 2012

Composition du jury :

Denis PETITPREZ	Professeur à l'Université de Lille 1	<i>Président</i>
Yuri BEDJANIAN	Chargé de Recherche CNRS HDR à l'ICARE UPR 3021	<i>Rapporteur</i>
Hélène BUDZINSKI	Directrice de Recherche CNRS au LPTC-EPOC UMR 5805	<i>Rapporteuse</i>
Jean SCIARE	Chargé de Recherche CNRS HDR au LSCE UMR 8212	<i>Rapporteur</i>
Nadine LOCOGE	Professeure à Mines Douai	<i>Directrice de Recherche</i>

« *Chercher à connaître n'est souvent qu'apprendre à douter.* »  
« **Réflexions diverses. 1686** » in **Poésies de Madame Deshoulières (Paris, 1725)**

« *Il faut avoir une haute idée, non pas de ce qu'on fait,  
mais de ce qu'on pourra faire un jour ;  
sans quoi ce n'est pas la peine de travailler.* »  
**Edgar Degas, cité par Paul Valéry, « Degas, danse, dessin » (1938)**

*A mes parents*



## Remerciements

---

Je remercie chaleureusement Yuri Bedjanian, Hélène Budzinski et Jean Sciare d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches (HDR), ainsi que Denis Petitprez qui a pr esid e ce jury et Nadine Locoge, qui s'est portée garante de ce travail. C'est un réel plaisir de réunir toutes ces personnes qui ont accompagn e ma carrière de chercheuse.

A ce titre, je remercierai en tout premier lieu Georges Le Bras qui m'a accueillie au sein de l'équipe « Réactivité atmosphérique » en DEA et qui fut ensuite mon directeur de thèse, et Yuri Bedjanian qui m'a initiée à la recherche en DEA puis lors de l'encadrement de ma thèse. J'ai appris à ses côtés combien la rigueur, l'esprit d'analyse et le travail d'équipe étaient une combinaison fructueuse ! Je le remercie également pour ses encouragements constants à progresser dans ma carrière de chercheuse à chacune de nos récentes rencontres (« *en 3-4 jours, tu peux écrire ton HDR* », me répétait-il ... il m'a néanmoins fallu un peu plus de temps que cela !).

Je pense également à mes anciens collègues de l'équipe *Atmospheric Chemical Kinetics* (Aeronomy Laboratory, NOAA) où j'ai pass e presque 2 ans en postdoctorat, et tout particulièrement Ravi qui m'a accueillie dans son groupe et Jim (Burkholder) qui a toujours  euvr e avec persévérance à la publication des articles que j'avais laiss es à mon départ ; j'en profite pour saluer également les autres membres que j'y ai rencontr es, dont Tomasz Gierczak avec lequel j'ai pu entamer une nouvelle collaboration depuis. En dehors du travail, j'ai une pensée émue pour Doris qui m'a hébergée durant mon séjour, et pour les amitiés que j'ai pu nouer et qui m'ont aid e à supporter l'éloignement géographique mais surtout familial.

Dans mon institution actuelle, je voudrais principalement remercier la Direction de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai et celle du Département Chimie & Environnement pour m'avoir accueillie en leur sein en janvier 2006, et notamment Jean-Claude Galloo qui m'a fait confiance et m'a dès le début offert des conditions idéales pour développer mon activité de recherche et encadrer des doctorants, en me laissant une grande liberté d'action. J'ai également une pensée particulière pour Anne Beauval, alors Directrice de la Recherche, qui m'avait lors de mon passage en CDI Armines en janvier 2007 fortement encouragée à passer l'HDR dans les 5 ans ... c'est presque chose faite !

Je n'oublie pas le reste de mes collègues du Département :

- ▶ Patrice Coddeville qui a pris la succession de Jean-Claude à la tête du Département, pour sa confiance et son soutien ;
- ▶ Nadine Locoge (avec qui j'ai d'abord collaboré dans le cadre de l'enseignement puis depuis peu, de la recherche avec la perspective d'expliquer un peu mieux l'évolution du carbone organique atmosphérique), pour sa grande disponibilité et ses conseils, en particulier dans la finalisation de ce mémoire ;

- ▶ côté laboratoire, Alexandre Tomas, Frédéric Thévenet, Sébastien Dusanter et Paul Gravejat, ainsi que Nathalie Redon pour ses petits modules Labview toujours très pratiques ; et côté terrain, Laurent Alleman et Esperanza Perdrix pour les particules, et André Wroblewski et Stéphane Sauvage pour la modélisation, qui m'apportent une aide précieuse sur des thématiques que je maîtrise moins ;
- ▶ j'apprécie toujours la grande disponibilité et les nombreux coups de main techniques de Thierry, Emmanuel et Benoît, l'aide pour les extractions et analyses chimiques d'Isabelle (ainsi que son soutien pour aller chercher mon fils en cas de pépin organisationnel !), et celle de Magali et Véronique pour faciliter le quotidien ;
- ▶ et même si je ne travaille pas directement avec eux, je remercie l'ensemble des enseignants-chercheurs, techniciens, doctorants, stagiaires, etc. que je croise dans les couloirs ou lors des pauses déjeuner, qui savent apporter leur aide ponctuelle, partager discussions scientifiques (ou non) avec bonne humeur, et qui rendent l'atmosphère de travail très agréable au quotidien.

Je souhaite mentionner plus spécialement les doctorants ou docteurs que j'ai co-encadrés ou que je co-encadre, dont les contributions m'ont permis d'avancer vers l'Habilitation à Diriger des Recherches : Giovanni Mirivel, Marius Duncianu, Vincent Crenn et Tristan Braure. Ce travail est aussi fortement le leur, qu'ils sachent que j'apprécie d'avoir travaillé avec eux ces dernières années.

Enfin, je n'aurais jamais pu arriver où j'en suis aujourd'hui sans les encouragements, l'amour et le soutien de ma famille. Merci simplement d'être là.

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>Curriculum Vitae .....</b>	<b>9</b>
<i>A/ Etat civil .....</i>	<i>9</i>
<i>B/ Diplômes et titres universitaires .....</i>	<i>9</i>
<i>C/ Evolution de carrière .....</i>	<i>10</i>
<i>D/ Encadrement lié aux activités de recherche.....</i>	<i>11</i>
<i>E/ Autres activités liées à la recherche.....</i>	<i>14</i>
1) Montage de projets .....	14
2) Activités d'évaluation.....	16
<i>F/ Collaborations.....</i>	<i>17</i>
1) Axe : Caractérisation, sources et impacts des polluants atmosphériques.....	17
2) Axe : Réactivité des polluants .....	17
<i>G/ Publications et communications.....</i>	<i>18</i>
1) Synthèse.....	18
2) Revues à comité de lecture .....	19
3) Colloques internationaux avec actes .....	21
4) Colloques nationaux avec actes.....	23
5) Autres communications .....	25
6) Rapports scientifiques et techniques .....	25
<b>Activités d'enseignement .....</b>	<b>27</b>
<i>A/ Cours.....</i>	<i>27</i>
<i>B/ Travaux dirigés .....</i>	<i>27</i>
<i>C/ Travaux pratiques .....</i>	<i>28</i>
<i>D/ Encadrement de travaux d'élèves .....</i>	<i>28</i>
1) Etudes bibliographiques (EB).....	28
2) Projets ouverts .....	29
3) Projets Scientifiques et Techniques (PST) .....	29
4) Projets de Découverte de la Recherche (PDR).....	29
<i>E/ Innovation pédagogique.....</i>	<i>30</i>
<i>F/ Activités d'évaluation.....</i>	<i>31</i>
<b>Responsabilités administratives et collectives.....</b>	<b>33</b>
<b>Activités de recherche : étude en laboratoire de la réactivité atmosphérique, de la phase homogène à la formation d'aérosols organiques secondaires .....</b>	<b>35</b>
<i>A/ Chimie radicalaire de composés halogénés.....</i>	<i>35</i>
1) Réactions de composés bromés intervenant dans le bilan de l'ozone stratosphérique.....	35
2) Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique .....	36

<i>B / Étude de processus atmosphériques d'importance pour la région haute troposphère / basse stratosphère (Upper Troposphere/Low Stratosphere, UT/LS).....</i>	<i>38</i>
1) Décomposition thermique de HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> .....	38
2) Photodissociation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et HNO <sub>3</sub> dans le proche-UV .....	41
3) Réaction entre OH et Cl <sub>2</sub> O .....	42
<i>C / Etude de réactions d'ozonolyse conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS).....</i>	<i>42</i>
1) Développement d'un réacteur à écoulement .....	43
2) Validation cinétique et étude des produits formés en phase gazeuse.....	45
3) Formation d'AOS lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène .....	49
4) Ozonolyse de l'acide oléique.....	51
<b>Activités de recherche : caractérisation chimique de la matière organique particulaire (MOP) dans l'atmosphère .....</b>	<b>53</b>
<i>A / Développement de méthodes analytiques pour la quantification d'espèces organiques présentes dans les particules fines atmosphériques.....</i>	<i>53</i>
<i>B / Détermination des artéfacts négatifs de prélèvement par l'étude en milieu contrôlé du vieillissement de particules fines – Application aux HAP.....</i>	<i>56</i>
<i>C / Caractérisation de particules fines dans l'atmosphère.....</i>	<i>60</i>
<b>Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>63</b>
<i>A / Conclusions.....</i>	<i>63</i>
1) Réactivité atmosphérique .....	63
2) Caractérisation chimique de la matière organique particulaire dans l'atmosphère.....	64
<i>B / Perspectives.....</i>	<i>65</i>
1) Réactivité atmosphérique .....	65
2) Caractérisation chimique de la matière organique particulaire dans l'atmosphère.....	66
<b>Références .....</b>	<b>68</b>
<b>Liste des tableaux et des figures.....</b>	<b>70</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>71</b>



Ce document se veut une présentation synthétique de mes activités d'enseignement et de recherche depuis l'obtention de mon doctorat, en vue de l'obtention d'une Habilitation à Diriger des Recherches.

Le manuscrit est structuré de la façon suivante :

- ▶ un curriculum vitae détaillé reprend de manière concise mes principales activités et réalisations. Il est suivi par une liste de mes publications et communications ;
- ▶ dans une seconde partie, mes activités liées à l'enseignement seront présentées ;
- ▶ je décris ensuite brièvement les responsabilités administratives et collectives qui me sont confiées au sein de l'Ecole ou du Département ;
- ▶ enfin, après un bref rappel des activités de recherche menées en DEA et doctorat, mes travaux ultérieurs seront répartis entre deux thématiques principales d'étude de la chimie atmosphérique : l'étude de la réactivité atmosphérique, de la phase homogène à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) ; et l'étude de la caractérisation chimique de la matière organique particulaire dans l'atmosphère.

Je conclus en présentant mes perspectives de recherche dans ces deux thématiques qui combinent études en laboratoire et mesures de terrain. Cette complémentarité, visant à mieux comprendre les processus chimiques intervenant dans la formation des aérosols (notamment les AOS à partir de processus de conversions gaz/particules) et leur évolution dans l'atmosphère, doit permettre d'estimer leur vieillissement et de mieux identifier leurs sources.



## A / Etat civil

Nom : **RIFFAULT**  
Prénoms : **Véronique Marie Suzanne Agnès**

Née le : 18 avril 1977 à Orléans (45)  
Situation familiale : Mariée, 1 enfant (2009)

Situation professionnelle : Enseignante-chercheuse à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai (Département Chimie et Environnement) depuis le 23 janvier 2006

Adresse professionnelle : Département Chimie et Environnement  
Ecole des Mines de Douai  
941 rue Charles Bourseul  
59500 Douai

Tél. / Fax : 03 27 71 26 04 / 03 27 71 29 14

Courriel professionnel : [veronique.riffault@mines-douai.fr](mailto:veronique.riffault@mines-douai.fr)

## B / Diplômes et titres universitaires

2002 **Doctorat** de l'Université d'Orléans  
*Spécialité* : Chimie  
*Titre* : Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique  
*Date de soutenance* : 11 octobre 2002  
*Mention* : Très Honorable

*Jury* :

- P. Devolder, Directeur de Recherche au PC2A (rapporteur) ;
- R. Wayne, Professeur à l'université d'Oxford (rapporteur) ;
- G. Poulet, Professeur à l'université d'Orléans (président) ;
- J.-P. Pommereau, Directeur de Recherche au Service d'Aéronomie (examineur) ;
- G. Le Bras, Directeur de Recherche au LCSR (directeur de thèse) ;
- Y. Bedjanian, Chargé de Recherche au LCSR (encadrant de thèse)

- 1999 **Diplôme d'Études Approfondies** en « Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement » – Université d'Orléans  
*Options* : physico-chimie de la stratosphère / météorologie / modélisation physico-chimique de la troposphère  
*Mention* : Très Bien, Major de promotion  
*Titre* : Etude de réactions de composés bromés intervenant dans le bilan de l'ozone stratosphérique
- 1998 **Maîtrise** de Chimie, *option* Energétique et Environnement – Mention Assez Bien  
**Licence** de Chimie – Université d'Orléans

## C / Evolution de carrière

Mes activités d'enseignement et de recherche peuvent être distinguées selon trois périodes schématisées en Figure 1.

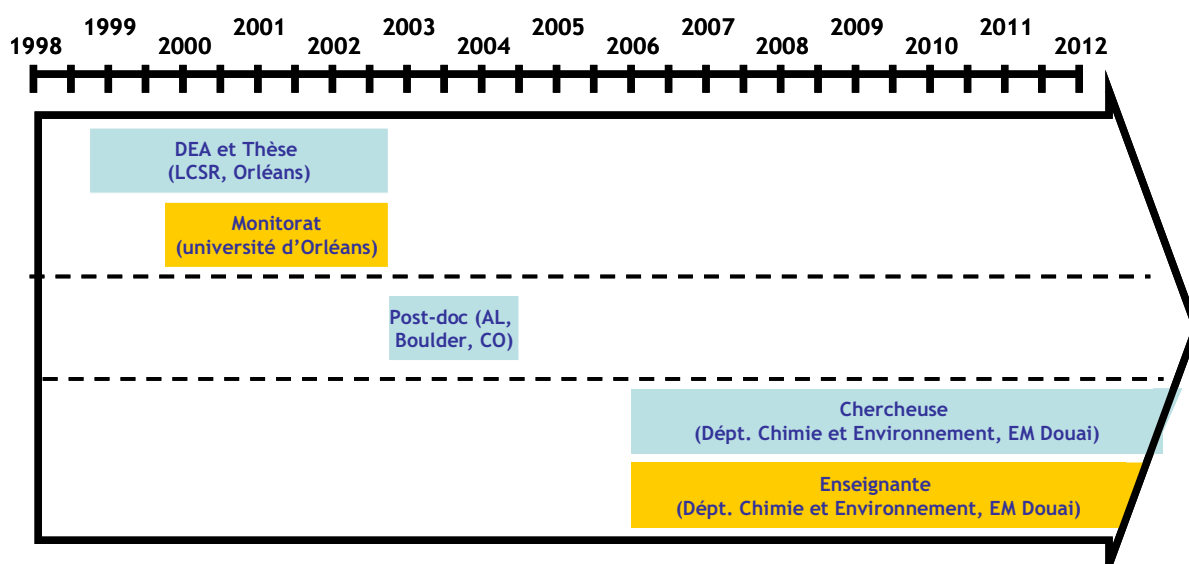


Figure 1 : Evolution de carrière (1998-2012) en termes de recherche (bleu) et d'enseignement (jaune)

► **de septembre 1998 à septembre 2002** : stagiaire de DEA puis doctorante au *Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs* du CNRS d'Orléans, devenu le 1<sup>er</sup> janvier 2007 l'ICARE (*Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement* – UPR 3021). Le DEA et le doctorat ont été encadrés par Yuri Bedjanian, Chargé de Recherches. Le doctorat s'est déroulé sous la direction de Georges Le Bras, Directeur de Recherche de l'équipe « Réactions atmosphériques ». Son financement a été assuré par une allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. J'ai pu au cours de cette période bénéficier également d'une allocation de Monitrice de l'Enseignement Supérieur à l'université d'Orléans.

► **de novembre 2002 à juin 2004** : chercheuse associée en post-doctorat à l'*Aeronomy Laboratory* de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, Boulder, CO,

Etats-Unis), fusionné dans le *Earth System Research Laboratory* en octobre 2005. Ce post-doctorat a été réalisé au sein de l'équipe « *Atmospheric Chemical Kinetics* » sous la direction du Professeur A.R. Ravishankara et co-financé par une bourse de la Région Centre-Val de Loire (1 an) et par le CIRES (*Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences*) de l'Université du Colorado.

► **depuis janvier 2006** : enseignante-chercheuse au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, d'abord dans le cadre du centre commun de recherches Armines/Ecole des Mines de Douai jusqu'en décembre 2007 puis comme Maître-Assistante stagiaire à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2008, titularisée au 1<sup>er</sup> janvier 2009. J'ai participé aux tâches d'enseignement depuis mon arrivée, puis pris la responsabilité d'une unité d'enseignement depuis 2010. J'ai également assuré entre 2006 et 2008 un certain nombre d'activités contractuelles dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), en particulier de projets traitant de la modélisation géostatistique des phénomènes de pollution, sur lesquels je ne m'étendrai pas ici.

Mes activités de recherche s'insèrent à la fois dans l'Axe 1 : Caractérisation, sources et impacts des polluants atmosphériques – coordonné par Nadine Locoge, Thèmes 1 (Développement instrumental pour l'analyse physico-chimique des polluants) et 2 (Caractérisation, évolution et impacts des polluants) ; et dans l'Axe 2 : Réactivité des polluants – coordonné par Alexandre Tomas, Thème 1 (Réactivité atmosphérique). Au sein du Département, j'encadre plus particulièrement deux doctorants dont les projets portent chacun sur l'un des axes.

## D / Encadrement lié aux activités de recherche

Depuis 2006, j'ai encadré ou co-encadré 1 post-doctorant, 4 doctorants, 1 stagiaire de niveau M2, 2 stagiaires de niveau M1, 2 stagiaires de niveau L2 et 1 stagiaire de niveau L1. Les différents encadrements sont précisés dans le Tableau 1 ci-après.

**Tableau 1 : Synthèse des encadrements liés aux activités de recherche**

Année	Durée	Personne	Cadre	Sujet	Responsabilité
Post-doctorat					
2012-2013	1 an	Ari SETYAN	ULCO	Campagne de mesures des espèces particulières en champ proche d'un site industriel et exploitation des données (Projet Nano-Indus)	Co-encadrante (30%) (avec P. Flament et K. Deboudt, LPCA/ULCO)
2007-2008	1 an	Nicolas VISEZ (*)	EMD	Développement d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation d'aérosols organiques secondaires	Co-encadrante (50%) (avec A. Tomas)
Doctorat					
2006-2009	3 ans	Giovanni MIRIVEL (♦)	USTL / EMD	Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé	Co-encadrante (90%) (Dir. thèse : JC. Galloo) soutenue le 10 décembre 2009
2008-2011	3 ans	Marius DUNCIANU (‡)	USTL / Armines Région NPdC	Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique	Co-encadrante (70%) avec A. Tomas (Dir. thèse : P. Coddeville) soutenue le 20 avril 2012
2009-2012	3 ans	Vincent CRENN	USTL / Armines Région NPdC	Caractérisation physico-chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle	Co-encadrante (90%) (Dir. thèse : D. Petitprez)
2011-2014	3 ans	Tristan BRAURE	USTL / Armines	Cinétique et mécanismes de réactions de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires	Co-encadrante (70%) avec A. Tomas (Dir. thèse : P. Coddeville et Y. Bedjanian)
Stage niveau M2					
2007-2008	100h (module d'initiation à la recherche)	Abdeljalil EL ACHHAB	UTC / EMD « Procédés de Transformation de la Matière et de l'Energie »	Mise au point d'une méthode d'extraction des HAP contenus dans les particules industrielles issues de la combustion du bois	Encadrante de stage

Stage niveau M1					
2005-2006	12 semaines	Quentin SARABEN	Université de Poitiers « Chimie et applications : énergie, médicaments et environnement »	Optimisation d'une méthode d'analyse des acides carboxyliques présents dans l'air ambiant par chromatographie ionique	Co-encadrante de stage (50%) (avec L. Alleman)
2008-2009	3 mois (assistant- ingénieur)	Marie DEROLLEZ	ESCOM Compiègne	Analyse des acides alcénoïques dans les particules atmosphériques	Encadrante de stage
Stage niveau L2					
2007-2008	8 semaines	Aurore RENARD	IUT Chimie Villeneuve d'Ascq	Installation et optimisation d'un montage expérimental pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires	Co-encadrante de stage (10%) (avec A. Tomas et N. Visez)
2008-2009	8 semaines	Virginie MASCARTE	IUT Chimie Villeneuve d'Ascq	Etude du vieillissement de particules atmosphériques en milieu contrôlé	Encadrante de stage
Stage niveau L1					
2007-2008	10 semaines	Cindy LOUCHEZ	Lycée G. Eiffel Armentières (BTS Chimie)	Développement d'une méthode d'analyse des HAP par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) par piégeage d'ions	Encadrante de stage

(\*) Situation actuelle : Maître de Conférences à l'Université de Lille 1

(♦) Situation actuelle : Responsable de service analytique, Technologie Servier à Orléans

(‡) Situation actuelle : en post-doctorat au Département Génie Civil & Environnemental de Mines Douai

## E / Autres activités liées à la recherche

### 1) Montage de projets

Depuis 2006, j'ai participé au montage et à la rédaction de plusieurs projets nationaux et régionaux en réponse à divers appels d'offres (un astérisque indique le laboratoire du coordinateur du projet pour les appels d'offres multi-partenaires). Les projets acceptés sont décrits brièvement ici et plus en détail dans mes activités de recherche et les perspectives de mes travaux.

► **ADEME-CORTEA (NANO-INDUS, 2011)** : Les particules fines (PM<sub>2,5</sub> et nano-particules) émises par la métallurgie : Caractérisation physico-chimique et processus de formation / Partenaires : LPCA\* (ULCO), PC2A (USTL), CRAC (Cork, Irlande), LECES, VMF (industriel).

Dans ce projet qui vise à mieux caractériser les émissions particulaires de l'industrie métallurgique en champ proche, et où interviennent également Nadine Locoge et Laurent Alleman, je suis responsable scientifique pour l'EMD et responsable de la tâche « Campagne intensive en champ proche ».

► **ADEME-CORTEA (EMIPAR, 2011)** : Particules fines (PM<sub>2,5</sub> et nano-particules) à l'émission des chaudières collectives et industrielles / Partenaires : Leroux et Lotz Technologies (industriel), Veolia Environnement Recherche et Innovation (industriel), LGRE (Université de Haute Alsace).

Ce projet est porté à l'EMD par Sébastien Caillat du Département Energétique Industrielle. Esperanza Perdrix, Laurent Alleman et moi-même y intervenons pour la caractérisation chimique de particules prélevées dans des installations industrielles de combustion de biomasse et sur un pilote de laboratoire, à savoir en ce qui me concerne pour l'analyse des HAP particulaires, et les mesures de carbone élémentaire et organique (EC/OC).

► **LABEX (CaPPA, 2011)** : Chemical and Physical Properties of the Atmosphere / Partenaires : LOA\* (USTL), PC2A (USTL), PhLAM (USTL), ICARE CGTD (USTL), LASIR (USTL), LPCA (ULCO).

Le projet est axé sur la problématique des aérosols, en particulier leur impact sur le climat et leur formation à partir de composés précurseurs. Il prévoit des études en laboratoire ainsi que des mesures de terrain (sol, satellite). Je participe au *work package WP-1: From gas phase to aerosols: biogenic VOCs as precursor for particles*, et suis responsable pour le Département du *work package WP-3: Aerosol observations: Instrumentation and intensive field campaigns – Monitoring from networks and satellites*, qui concerne la caractérisation des aérosols au travers de campagnes de terrain.

► **ADEME (EMEP France, 2012)** : Projet coordonné français de mesures pendant la campagne EMEP été 2012 / Partenaires : LGGE\*, LSCE, LaMP, ANDRA, CGTD/ICARE. Les principaux objectifs de ce projet, en lien avec le réseau EMEP de surveillance du transport longue distance des polluants au niveau du continent européen, et basé sur une campagne intensive de 3 semaines sur plusieurs sites ruraux français, sont de mieux



caractériser la matière organique particulaire présente en été, d'observer son évolution et sa variabilité temporelle, de déterminer les contributions des sources anthropique et biogénique et d'essayer de faire le lien avec les gaz précurseurs de l'aérosol (organiques ou inorganiques). L'EMD (Stéphane Sauvage, Nadine Locoge et moi-même) intervient notamment sur le site rural de fond de Revin (Ardennes) où seront mises en place à la fois des mesures de précurseurs organiques et inorganiques gazeux, des mesures de spéciation des PM<sub>10</sub> (EMD et LGGE) et un suivi temporel de la composition chimique des particules par HR-ToF-AMS.

► **ANR Blanc International (SOLITEC, 2012) : Secondary Organic aerosol formation. Laboratory Investigations on laminar flow Tube reactor and Environmental reaction Chambers / Partenaires : PC2A, Université de Iasi (Roumanie) ; coordonné par Alexandre Tomas et Romeo Olariu (Iasi) ⇒ soumis ;**

Le projet vise à étudier la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de composés terpéniques (par réaction avec O<sub>3</sub>) ou aromatiques (par réaction avec OH) dans des systèmes complémentaires (réacteurs à écoulement de l'EMD et du PC2A ; chambre de simulation atmosphérique de Iasi). La composition des phases gazeuse et particulaire et leur évolution seront suivies afin de mieux comprendre les mécanismes de formation, et tout particulièrement les premières étapes en ce qui concerne les expériences qui seront menées à l'EMD.

► **INCa / INSERM (2012) : Exposition à la pollution particulaire urbaine issue du trafic et cancérogène pulmonaire : identification de nouveaux mécanismes sous-jacents / Partenaires : EA 4483\* (Impact de l'environnement chimique sur la santé humaine, Lille2), Institut Pasteur de Lille, INSERM U837, LAHB (*Laboratory of Analytical Human Biomonitoring*, Luxembourg) ⇒ soumis ;**

Ce projet vise à étudier l'influence potentielle de différents polluants traces particulaires (métaux lourds, HAP, nitro-HAP) présents en atmosphère urbaine influencée par le trafic routier sur le développement de cancers du poumon. Dans ce projet, l'EMD (Esperanza Perdrix, Laurent Alleman et moi-même) est chargée des prélèvements sur deux saisons contrastées (hiver / été), de l'analyse chimique des échantillons, et de l'étude de leur bioaccessibilité en ce qui concerne les métaux traces. J'interviens pour la caractérisation des HAP et nitro-HAP présents dans les particules échantillonnées.

► **GIS IRENI (projet phare du CPER 2007-2013) : Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) lors de l'oxydation de composés aromatiques oxygénés (2008-2009) ; Cinétique et mécanismes de réactions de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires (2010-2011) ; Caractérisation physico-chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle (2010-2011).**

Dans le cadre des projets IRENI, un certain nombre de gros équipements ont pu être acquis (Tableau 2) pour lesquels j'ai géré la recherche des fournisseurs, les démonstrations des appareils, la rédaction des cahiers des clauses particulières (cahiers des charges techniques), le suivi des appels d'offres (rédaction d'une synthèse technique des offres), la gestion des

budgets alloués (négociation éventuelle des prix), ainsi que la réception et la validation technique du matériel.

**Tableau 2 : Gros équipements acquis dans le cadre de l'IRENI**

Année	Matériel	Budget TTC
2006	Ultra Performance Liquid Chromatograph / Time-of-Flight Mass Spectrometer (UPLC/ToF-MS)	250 000 €
2009	High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) et générateur d'aérosols submicroniques	420 000 €
2011	Proton-Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS)	350 000 €

Plusieurs projets dans la continuité des projets existants ont également été acceptés pour la période 2012-2013 et sont répertoriés dans le tableau suivant.

**Tableau 3 : Projets acceptés pour la période 2012-2013 dans le cadre de l'IRENI**

Période	Intitulé	Laboratoires (et personnes) impliqués	% d'implication sur la période
2012	Caractérisation physico chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle <i>(correspondant à la thèse de V. Crenn)</i>	EMD (V. Riffault*), PC2A (D. Petitprez)	20%
2012-2013	Etude de l'évolution globale du carbone organique atmosphérique : étude de l'évolution temporelle des précurseurs gazeux, de la matière organique particulaire et lien avec la dynamique atmosphérique <i>(continuité de la thématique de la thèse de V. Crenn)</i>	EMD (N. Locoge*, S. Dusanter, V. Riffault), LPCA (H. Delbarre)	20%
2012-2013	Les particules fines (PM <sub>2,5</sub> et nanoparticules) émises par la métallurgie - Caractérisation physico-chimique et processus de formation <i>(correspondant au Projet NANO-INDUS accepté, demande de complément de financement)</i>	LPCA (K. Deboudt*, P. Flament, H. Delbarre) EMD (L. Alleman, N. Locoge, V. Riffault) PC2A (C. Schoemacker)	20%
2012-2013	Cinétique et mécanismes de réactions de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) <i>(correspondant à la thèse de T. Braure)</i>	EMD (V. Riffault*, A. Tomas, P. Coddeville) ICARE (Y. Bedjanian)	30%

\* Responsable du projet

## 2) Activités d'évaluation

### ► Participation à des jurys de thèse :

- i. Mai-Lan NGUYEN, *Etude de réactions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur les suies avec les oxydants atmosphériques*, soutenue le 16 décembre 2008 à l'Université d'Orléans ;

- ii. Giovanni MIRIVEL, *Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé*, soutenue le 10 décembre 2009 à l'Université de Lille 1 ;
- iii. Marius DUNCIANU, *Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique*, soutenue le 20 avril 2012 à l'Université de Lille 1.

▶ Relecture d'articles :

- i. 2010 : Journal of Separation Science, 1 article ;
- ii. 2011 : Journal of Chromatography A, 2 articles ; Environmental Science and Pollution Research, 1 article ;

▶ Expertise de projets :

- i. 2007 : ADEME-PRIMEQUAL ;
- ii. 2010 : LEFE-CHAT ;
- iii. 2011 : ADEME-CORTEA ; LEFE-CHAT.

## F / Collaborations

Mes travaux de recherche ont été ou sont menés en collaboration avec plusieurs équipes nationales et internationales qui sont listées ci-dessous en fonction de l'axe thématique.

### 1) Axe : *Caractérisation, sources et impacts des polluants atmosphériques*

▶ Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, UMR 8522 Université des Sciences et Technologies de Lille / CNRS), membre de l'IRENI ⇒ Denis Petitprez, Coralie Schoemacker

▶ Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA, UMR 8101 Université du Littoral Côte d'Opale / CNRS), membre de l'IRENI ⇒ Pascal Flament, Karine Deboudt, Patrick Augustin, Hervé Delbarre

▶ Center for Research into Atmospheric Chemistry (CRAC), University College Cork, Irlande ⇒ John Wenger

▶ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, UMR 5183 Université Joseph Fourier de Grenoble / CNRS) ⇒ Jean-Luc Jaffrezo

### 2) Axe : *Réactivité des polluants*

▶ Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, UMR 8522 Université des Sciences et Technologies de Lille / CNRS), membre de l'IRENI ⇒ Denis Petitprez

▶ Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA, UMR 8101 Université du Littoral Côte d'Opale / CNRS), membre de l'IRENI ⇒ Cécile Cœur-Tourneur

▶ Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (ICARE, UPR CNRS 3021) ⇒ Yuri Bedjanian

▶ Department of Chemistry, Warsaw University (Pologne) ⇒ Tomasz Gierczak (Chercheur Invité – 1 mois – en 2011 et 2012)

▶ Faculty of Chemistry, Analytical Chemistry Laboratory, “Al.I. Cuza” University of Iasi (Roumanie) ⇒ Romeo Olariu (Chercheur Invité – 1 mois – en 2010 et 2011), Cecilia Arsene (Chercheuse Invitée – 1 mois – en 2011)

## G / Publications et communications

Dans cette partie, un premier paragraphe de synthèse présente une vue globale de mon activité de publication et de communication avec quelques indices bibliométriques. Les paragraphes suivants reprennent : (i) la liste de mes publications dans des revues à comité de lecture ; les conférences avec actes (ii) internationales et (iii) nationales dans lesquelles mes travaux de recherche ont été présentés soit sous forme d'affiche soit lors de communications orales ; et enfin (iv) les autres communications, correspondant principalement à des séminaires et des journées scientifiques. A chaque travail est affectée (entre crochets) une référence interne qui sera reprise dans les parties concernées par mes activités de recherches. Quelques publications significatives sont fournies en annexe.

### 1) *Synthèse*

A ce jour, 22 publications (Tableau 4) dans des revues internationales ou nationales à comité de lecture sont parues [A1-A22] (dont 16 depuis ma soutenance de thèse en 2002), 2 sont soumises [A23-A24], 5 sont en préparation [A25-A29].

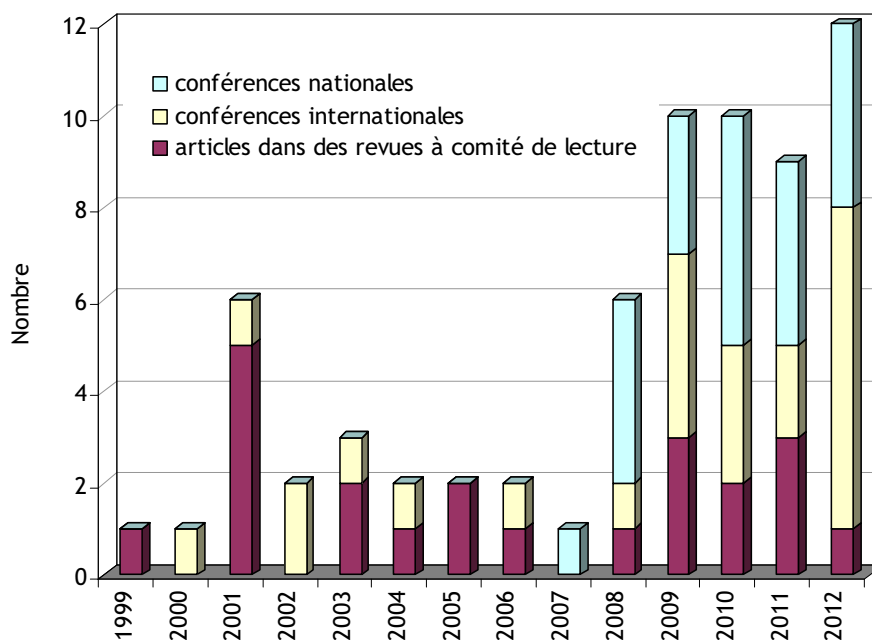
Les travaux auxquels j'ai participé ont été ou vont être présentés lors de conférences internationales [B1-B24] (dont 9 communications orales) et nationales [C1-C22] (dont 13 communications orales).

**Tableau 4 : Résumé de l'activité de publication et impact des revues**

Titre de la revue	Nombre d'articles	Facteur d'impact 2011 (et sur 5 ans) *
Journal of Chromatography A	1	4,531 (4,362)
Analytical and Bioanalytical Chemistry	1	3,778 (3,733)
Environmental Pollution	1	3,746 (3,987)
Physical Chemistry Chemical Physics	2	3,573 (3,931)
Atmospheric Environment	1	3,465 (3,742)
ChemPhysChem	1	3,412 (3,553)
The Journal of Physical Chemistry A	8	2,946 (2,941)
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	2	2,421 (2,925)
Analytical Methods	1	1,547 (1,547)
International Journal of Chemical Kinetics	2	1,007 (1,312)
L'Actualité Chimique	1	0,115 (0,125)
Pollution atmosphérique	1	-
<b>h-index : 7 **</b>	<b>22</b>	

\* basé sur les *Journal Citation Reports*® 2011 (Thomson Reuters)

\*\* source : base de données ISI Web of Knowledge (Thomson Reuters)



**Figure 2 : Synthèse de l'activité de publication et communication.**

Les valeurs indiquées pour l'année 2012 sont – évidemment – provisoires.

## 2) Revues à comité de lecture

- [A1] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, G. POULET, *Kinetic study of the reactions of OH and OD with HBr and DBr*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 128(1-3), 15-25 (1999)
- [A2] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, G. POULET, *Kinetic study of the reactions of Br with HO<sub>2</sub> and DO<sub>2</sub>*, The Journal of Physical Chemistry A 105(3), 573-578 (2001)

- [A3] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. POULET, *Kinetic study of the reactions of BrO radicals with HO<sub>2</sub> and DO<sub>2</sub>*, The Journal of Physical Chemistry A 105(13), 3167-3175 (2001)
- [A4] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, G. POULET, *Kinetics and mechanism of the OH and OD reactions with BrO*, The Journal of Physical Chemistry A 105(25), 6154-6166 (2001)
- [A5] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *Kinetics and mechanism of the reaction of Cl atoms with HO<sub>2</sub> radicals*, International Journal of Chemical Kinetics 33, 317-327 (2001)
- [A6] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, *Kinetics and mechanism of the reaction of OH with ClO*, International Journal of Chemical Kinetics 33, 587-599 (2001)
- [A7] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *Kinetics and mechanism of the O atom reaction with dimethyl sulfoxide*, The Journal of Physical Chemistry A 107(28), 5404-5411 (2003), DOI 10.1021/jp0226127
- [A8] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *Kinetic and mechanistic study of the X and XO (X = Br, Cl) reactions with dimethyl sulfoxide*, Physical Chemistry Chemical Physics 5, 2828-2835 (2003), DOI 10.1039/b302675b
- [A9] F. NESBITT, R. CODY, D. DALTON, V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *Temperature dependence of the rate constant for the reaction F(<sup>2</sup>P) + Cl<sub>2</sub> → FCl + Cl at T = 180–360 K*, The Journal of Physical Chemistry A 108(10), 1726-1730 (2004), DOI 10.1021/jp030469r
- [A10] T. GIERCZAK, E. JIMENEZ, V. RIFFAULT, J.B. BURKHOLDER, A.R. RAVISHANKARA, *Thermal decomposition of HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (Peroxynitric acid: PNA): Rate coefficient and determination of the enthalpy of formation*, The Journal of Physical Chemistry A 109(4), 586-596 (2005), DOI 10.1021/jp046632f
- [A11] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. POULET, *Kinetic and mechanistic study of the reactions of OH with IBr and HOI*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 176(1-3), 155-161 (2005), DOI 10.1016/j.jphotochem.2005.09.002
- [A12] V. RIFFAULT, T. GIERCZAK, J.B. BURKHOLDER, A.R. RAVISHANKARA, *Quantum yields for OH production in the photodissociation of HNO<sub>3</sub> at 248 and 308 nm and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 320 nm*, Physical Chemistry Chemical Physics 8(9), 1079-1085 (2006), DOI 10.1039/b513760h
- [A13] H. STARK, M. ALDENER, S.S. BROWN, J.B. BURKHOLDER, V. RIFFAULT, T. GIERCZAK, A.R. RAVISHANKARA, *Overtone dissociation of peroxyxynitric acid (HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>): Absorption cross sections and photolysis products*, The Journal of Physical Chemistry A 112(39), 9296-9303 (2008), DOI 10.1021/jp802259z
- [A14] C. COEUR-TOURNEUR, A. TOMAS, A. GUILLOTEAU, F. HENRY, F. LEDOUX, N. VISEZ, V. RIFFAULT, J.C. WENGER, Y. BEDJANIAN, *Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone*, Atmospheric Environment 43(14), 2360-2365 (2009), DOI 10.1016/j.atmosenv.2008.12.054
- [A15] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long chain monocarboxylic acids (C<sub>12</sub>-C<sub>28</sub>) in atmospheric aerosols*, Journal of Chromatography A 1216 (37), 6481-6489 (2009), DOI 10.1016/j.chroma.2009.07.041
- [A16] J. ROUKOS, V. RIFFAULT, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, *VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations*, Environmental Pollution 157(11), 3001-3009 (2009), DOI 10.1016/j.envpol.2009.05.059
- [A17] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Simultaneous determination by Ultra-Performance Liquid Chromatography / Atmospheric Pressure Chemical Ionization / Time-of-Flight Mass Spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 397(1), 243-256 (2010), DOI 10.1007/s00216-009-3416-2
- [A18] V. RIFFAULT, J.M. CLARK, J.C. HANSEN, A.R. RAVISHANKARA, J.B. BURKHOLDER, *Temperature dependent rate coefficients and theoretical calculations for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction*, ChemPhysChem, 11 (18), 4060-4068 (2010), DOI 10.1002/cphc.201000420

- [A19] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Analysis of phthalic / isophthalic acids and long-chain (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by ultra-performance liquid chromatography / electrospray ionization / time-of-flight mass spectrometry*, Analytical methods, 3(5), 1172-1179 (2011), DOI 10.1039/C0AY00677G
- [A20] V. RIFFAULT, N. LOCOGE, E. LEBLANC, M. VERMEULEN, *Conception d'une application de simulation de sources radioactives*, L'Actualité Chimique, 352, 27-29 (2011)
- [A21] G. MIRIVEL, V. CRENN, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs lors d'un prélèvement par filtration de PM<sub>2,5</sub> sur un site de fond urbain : désorption et réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Pollution atmosphérique, 212, 413-420 (2011)
- [A22] M. DUNCIANU, R.I. OLARIU, V. RIFFAULT, N. VISEZ, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Development of a new flow-reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes*, The Journal of Physical Chemistry A 116(24), 6169-6179 (2012), DOI 10.1021/jp211480x

#### PUBLICATIONS SOUMISES

- [A23] A. DETOURNAY, S. SAUVAGE, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, N. LOCOGE, *Sources of biogenic compounds at a remote measurement site*, Atmospheric Environment, soumis.
- [A24] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Optimization of a pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles using experimental design*, Journal of Chemometrics, soumis.

#### PUBLICATIONS EN PREPARATION

- [A25] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Negative sampling artefacts for polycyclic aromatic hydrocarbons present in atmospheric particles collected on quartz fibre filters – Part 1: Influence of temperature and relative humidity on their desorption*, Journal of Aerosol Science, en préparation
- [A26] V. RIFFAULT, G. MIRIVEL, V. CRENN, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Negative sampling artefacts for polycyclic aromatic hydrocarbons present in atmospheric particles collected on quartz fibre filters – Part 2: Heterogeneous reactivity*, Journal of Aerosol Science, en préparation
- [A27] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Seasonal variations and characterization of PM<sub>2,5</sub> sampled at an urban background site and an industrialized coastal site in Northern France*, Atmospheric Environment, en préparation
- [A28] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison between offline and online techniques to measure the chemical composition of fine carbonaceous particles*, Atmospheric Measurement Techniques, en préparation
- [A29] V. CRENN, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, D. PETITPREZ, *Relationship between air mass back-trajectories, pollutant concentrations and aerosol chemical composition at an urban background site in Northern France*, Atmospheric Chemistry and Physics, en préparation

### 3) Colloques internationaux avec actes

- [B1] Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, G. POULET, *A kinetic and mechanistic study of BrO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub> cross reactions influencing bromine partitioning and ozone budget in the stratosphere*, **Poster**, European Geophysical Society Annual Meeting, Nice (France), 25-29 avril 2000.
- [B2] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *A kinetic and mechanistic study of the ClO+OH and Cl+HO<sub>2</sub> reactions in relation to chlorine partitioning and ozone budget in the stratosphere*, **Poster**, European Geophysical Society Annual Meeting, Nice (France), 25-30 mars 2001.
- [B3] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. LE BRAS, *Kinetic and mechanistic study of DMSO reactions with O atoms and halogenated radicals*, **Poster**, 17<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Essen (Allemagne), 24-29 août 2002.
- [B4] V. RIFFAULT, Y. BEDJANIAN, G. POULET, G. LE BRAS, *Kinetic and mechanistic study of OH reactions with BrO and ClO in relation to halogen partitioning in the stratosphere*, **Poster**, 17<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Essen (Allemagne), 24-29 août 2002.

- [B5] T. GIERCZAK, E. JIMENEZ, V. RIFFAULT, J.B. BURKHOLDER, H. STARK, A.R. RAVISHANKARA, *Atmospheric removal of peroxyntic acid (PNA, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>): Rates of thermal decomposition and products of UV photolysis*, **Communication orale**, European Geophysical Society Annual Meeting, Nice (France), 6-11 avril 2003.
- [B6] T. GIERCZAK, E. JIMENEZ, V. RIFFAULT, H. STARK, J.B. BURKHOLDER, A.R. RAVISHANKARA, *Evaluation of UT/LS loss processes of peroxyntic acid (HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)*, **Poster**, SPARC 3<sup>rd</sup> General Assembly, Victoria (Canada), 1-6 août 2004.
- [B7] T. GIERCZAK, V. RIFFAULT, J.B. BURKHOLDER, A.R. RAVISHANKARA, *Rate coefficients for the reactions of hydroxyl radical with Cl<sub>2</sub>O, OClO and HClO*, **Poster**, 19<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Orléans (France), 22-27 juillet 2006.
- [B8] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Development and validation of a LC/APCI/TOF-MS method to quantify nitrated and oxygenated PAHs in atmospheric aerosols*, **Communication orale**, International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements, Budapest (Hongrie), 9-12 septembre 2008.
- [B9] C. COEUR-TOURNEUR, A. TOMAS, A. GUILLOTEAU, F. HENRY, F. LEDOUX, N. VISEZ, V. RIFFAULT, J. WENGER, Y. BEDJANIAN, V. FOULON, *Secondary organic aerosol formation from the reaction of catechol with ozone*, **Poster**, Geophysical Research Abstracts vol.11, European Geosciences Union General Assembly 2009, Vienne (Autriche), 19-24 avril 2009.
- [B10] A. WROBLEWSKI, F. TOGNET, L. MALHERBE, V. RIFFAULT, L. ROUÏL, *Evaluation of numerical models used to simulate atmospheric pollution near roadways*, **Communication orale**, European Geosciences Union General Assembly 2009, Vienne (Autriche), 19-24 avril 2009.
- [B11] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Optimization of pressurized fluid extraction of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particles*, **Poster**, Euroanalysis 2009, Innsbruck (Autriche), 6-10 septembre 2009.
- [B12] J. ROUKOS, V. RIFFAULT, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, *VOC in an urban and industrial harbour on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations*, **Communication orale**, Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling & Other Low Cost Monitoring Techniques, Cracovie (Pologne), 15-17 septembre 2009.
- [B13] V. RIFFAULT, G. MIRIVEL, J.C. GALLOO, *Heterogeneous reactivity of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) collected on quartz fiber filters during low-volume sampling*, **Poster**, 21<sup>st</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Leuven (Belgique), 18-23 juillet 2010.
- [B14] V. CRENN, G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Negative PAH sampling artifacts of PM<sub>2.5</sub> in low-volume sampler at a urban background site: influence of temperature, relative humidity and reactivity*, **Poster**, International Aerosol Conference, Helsinki (Finlande), 29 août - 3 septembre 2010.
- [B15] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Validation of a new flow-reactor for the study of secondary organic aerosol (SOA) formation*, **Communication orale**, 3<sup>rd</sup> Biannual International Conference on Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, Florence (Italie), 19-22 septembre 2010. Chemical Engineering Transactions 22, 161-166 (2010), DOI 10.3303/CET1022026
- [B16] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Characterization of wintertime fine and ultrafine particles sampled at an urban background site*, **Communication orale**, 3<sup>rd</sup> EFCA International Symposium on Ultrafine Particles, Bruxelles (Belgique), 26-27 mai 2011.
- [B17] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, R. OLARIU, C. ARSENE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Coefficients de vitesse et produits en phase gazeuse obtenus dans les réactions d'ozonolyse d'une série de pentènes ramifiés*, **Communication orale**, 1<sup>er</sup> Colloque Francophone sur les Polluants Organiques Générés par l'Agriculture et les Transports, Agadir (Maroc), 25-27 octobre 2011.
- [B18] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison of fine aerosols chemical composition sampled at an urban background site and an industrialized coastal site*, **Communication orale**, 8<sup>th</sup> International Conference on Air Quality - Science and Application, Athènes (Grèce), 19-23 mars 2012.



- [B19] M. MENDEZ, V. CRENN, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, D. PETITPREZ, V. RIFFAULT, N. VISEZ, *Modelling chemically speciated PM<sub>2.5</sub> over the French Northern region using the WRF-Chem system*, **Communication orale**, 8<sup>th</sup> International Conference on Air Quality - Science and Application, Athènes (Grèce), 19-23 mars 2012.
- [B20] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, R.I. OLARIU, C. ARSENE, T. BRAURE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Y. BEDJANIAN, *Ozonolysis of a series of branched alkenes: Kinetics and gas-phase products*, **Poster**, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Boulder, CO (Etats-Unis), 18-22 juin 2012.
- [B21] V. CRENN, V. RIFFAULT, S.SAUVAGE, D. PETITPREZ, *Source apportionment of fine aerosols sampled with an HR-ToF-AMS at an urban background site and an industrialized coastal site using PMF*, **Poster**, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.
- [B22] V. CRENN, V. RIFFAULT, I.FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison of online measurements with an Aethalometer and an HR-ToF-AMS and offline chemical analysis data for the characterization of PM<sub>2.5</sub> aerosols*, **Poster**, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.
- [B23] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *A laminar flow reactor to study secondary organic aerosol (SOA) formed by ozonolysis reactions*, **Poster (soumis)**, 3<sup>rd</sup> Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Qingdao (Chine), 23-27 septembre 2012.
- [B24] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Seasonal variations and characterization of PM<sub>2.5</sub> sampled at an industrialized coastal site in Northern France*, **Communication orale (soumis)**, 3<sup>rd</sup> Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Qingdao (Chine), 23-27 septembre 2012.

#### 4) Colloques nationaux avec actes

- [C1] L. MALHERBE, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, E. PERDRIX, *Cartographies de polluants atmosphériques : influence de l'échantillonnage spatial sur la qualité de l'estimation*, **Communication orale**, Journées de Géostatistique, Fontainebleau, 27-28 septembre 2007.
- [C2] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Développement de méthodes d'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés nitrés et oxygénés en vue de leur détermination dans les particules fines atmosphériques*, **Poster**, 5<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 7-8 février 2008.
- [C3] J. ROUKOS, H. PLAISANCE, N. LOCOGE, V. RIFFAULT, *Caractérisation des composés organiques volatils oxygénés dans une zone urbaine multi-influencée : développements de méthodes chromatographiques et de capteurs et campagnes de mesure*, **Communication orale**, 5<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 7-8 février 2008.
- [C4] N. VISEZ, A. TOMAS, V. RIFFAULT, *Formation d'aérosols organiques secondaires lors de l'oxydation de composés organiques biogéniques*, **Communication orale**, 5<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 7-8 février 2008.
- [C5] N. VISEZ, A. RENARD, V. RIFFAULT, A. TOMAS, *Développement d'un nouveau réacteur pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires lors de l'ozonolyse de composés organiques volatils*, **Poster**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Strasbourg, 9-10 juin 2008.
- [C6] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Etude du vieillissement en milieu contrôlé des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les particules fines de l'atmosphère*, **Communication orale**, 24<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 14-15 janvier 2009.
- [C7] G. MIRIVEL, V. MASCARTE, I. FRONVAL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, *Evaluation d'artefacts lors du prélèvement par filtration d'hydrocarbures aromatiques polycycliques particulaires*, **Communication orale**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Créteil, 17-18 juin 2009.
- [C8] C. COEUR-TOURNEUR, A. TOMAS, A. GUILLOTEAU, F. HENRY, F. LEDOUX, N. VISEZ, V. RIFFAULT, J. WENGER, Y. BEDJANIAN, V. FOULON, *Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone*, **Poster**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Créteil, 17-18 juin 2009.

- [C9] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Validation d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires : réaction d'ozonolyse de l'alpha-pinène*, **Communication orale**, 25<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 13-14 janvier 2010.
- [C10] G. MIRIVEL, V. CRENN, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs lors d'un prélèvement par filtration de PM<sub>2,5</sub> sur un site de fond urbain : désorption et réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, **Poster**, 6<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 4-5 février 2010.
- [C11] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Etude de la formation d'aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils (COV)*, **Poster**, 6<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 4-5 février 2010.
- [C12] V. RIFFAULT, N. LOCOGE, E. LEBLANC, M. VERMEULEN, *Conception d'une application de simulation de sources radioactives*, **Communication orale**, 26<sup>èmes</sup> Journées de l'Innovation et de la Recherche dans l'Enseignement de la Chimie, Montpellier/La Grande Motte, 1-4 juin 2010.
- [C13] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Etude cinétique en réacteur à écoulement de l'ozonolyse d'une série d'alcènes*, **Poster**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Wimereux, 9-10 juin 2010.
- [C14] V. RIFFAULT, N. LOCOGE, E. LEBLANC, M. VERMEULEN, *Développement d'un TP virtuel pour l'enseignement de la radioactivité*, **Communication orale**, Journées Unisciel, Paris, 14-15 octobre 2010.
- [C15] V. CRENN, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Caractérisation de particules fines prélevées sur un site de fond urbain*, **Poster**, 26<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2011.
- [C16] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Réactions de pentènes méthylés et de l'α-pinène avec O<sub>3</sub> : coefficients de vitesse et produits formés*, **Communication orale**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Villeneuve d'Ascq, 30-31 mai 2011.
- [C17] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils*, **Poster**, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Caen, 14-15 juin 2011.
- [C18] V. CRENN, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Mesures en temps réel de la fraction fine des aérosols et spéciation de composés organiques présents dans les PM<sub>2,5</sub> d'une zone urbaine sous influence industrielle*, **Communication orale**, 27<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2012.
- [C19] M. MENDEZ, N. VISEZ, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, V. CRENN, T. BRAURE, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Etude expérimentale de la réactivité hétérogène entre des particules d'acides gras et l'ozone*, **Communication orale**, 27<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2012.
- [C20] V. CRENN, A. WROBLEWSKI, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Particules fines (PM<sub>2,5</sub>) en Nord-Pas-de-Calais : lien entre concentrations, composition chimique et trajectoires des masses d'air*, **Communication orale**, 7<sup>èmes</sup> Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 2-3 février 2012.
- [C21] T. BRAURE, V. RIFFAULT, A. TOMAS, Y. BEDJANIAN, P. CODDEVILLE, *Coefficients de vitesse et produits en phase gazeuse d'ozonolyse d'une série d'alcènes méthylés*, **Communication orale**, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Bordeaux, 4-5 juin 2012.
- [C22] A. SETYAN, V. RIFFAULT, S. MBENGUE, H. MARRIS, P. FLAMENT, L. Y. ALLEMAN, K. DEBOUDET, J. ARNDT, R. HEALY, J. WENGER, T. LEONARDIS, C. SCHOEMACKER, P. DEWALLE, N. LOCOGE, F. CAZIER, P. AUGUSTIN, M. FOURMENTIN, H. DELBARRE, *Caractérisation chimique et granulométrique de particules fines prélevées en proximité de zone industrielle en lien avec la dynamique atmosphérique*, **Communication orale (soumise)**, 28<sup>ème</sup> Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 23-24 janvier 2013.

## 5) *Autres communications*

- [D1] V. RIFFAULT, *Impact de composés bromés sur la chimie de l'ozone stratosphérique*, **Poster**, Sciences en Sologne (colloque de vulgarisation scientifique) 2000, Orléans.
- [D2] V. RIFFAULT, *Étude cinétique et mécanistique de la réaction ClO + OH*, **Séminaire**, LCSR, Orléans, 14 février 2001.
- [D3] V. RIFFAULT, *L'atmosphère : effet de serre et ozone*, **Communication orale**, Sciences en Sologne (colloque de vulgarisation scientifique) 2002, Orléans.
- [D4] V. RIFFAULT, *Reactions of Br- and Cl-containing radicals of atmospheric interest*, **Séminaire**, Aeronomy Laboratory, Boulder, 11 décembre 2002.
- [D5] V. RIFFAULT, *Études cinétiques et mécanistiques d'intérêt atmosphérique*, **Séminaire**, LCE, Marseille, 12 décembre 2003.
- [D6] V. CRENN, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Caractérisation physico-chimique de la matière organique particulaire présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle*, **Communication orale**, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 22 janvier 2010, Villeneuve d'Ascq.
- [D7] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Cinétique et mécanismes de réactions de composés organiques volatils conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires*, **Communication orale**, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 22 janvier 2010, Villeneuve d'Ascq.
- [D8] V. CRENN, G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs de prélèvement des HAP particulaires dans les PM<sub>2,5</sub> par échantillonneur bas débit sur un site urbain de fond : influence de la température, de l'humidité relative et de la réactivité*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 5 novembre 2010.
- [D9] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Validation d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 5 novembre 2010.
- [D10] J. ROUKOS, V. RIFFAULT, N. LOCOGE, H. PLAISANCE, *VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 5 novembre 2010.
- [D11] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Validation cinétique et mécanistique d'un réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils*, **Communication orale**, Journée des Doctorants EMD-PC2A, 9 mai 2011, Douai.
- [D12] M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, *Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.
- [D13] V. CRENN, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparaison des concentrations en carbone organique et en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) de particules prélevées en ligne et par filtration*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.
- [D14] A. WROBLEWSKI, V. CRENN, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Utilisation des rétro-trajectoires de masses d'air dans l'exploitation des données d'une campagne hivernale visant à mieux caractériser l'aérosol de fond urbain*, **Poster**, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.
- [D15] V. RIFFAULT, *Caractérisation chimique de particules fines prélevées en milieu urbain*, **Communication orale (invitée)**, Séminaire de la société TSI, Lille, 6 octobre 2011.
- [D16] T. BRAURE, M. DUNCIANU, V. RIFFAULT, A. TOMAS, Y. BEDJANIAN, P. CODDEVILLE, *Ozonolyse de COV conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires : études en réacteur à écoulement*, **Poster**, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 24 février 2012, Villeneuve d'Ascq.

## 6) *Rapports scientifiques et techniques*

- [E1] V. RIFFAULT, *Réseau Lig'Air de surveillance de la qualité de l'air en Région Centre : traitement statistique des données et paramétrage du Poste Central Informatique*, Rapport de stage de Maîtrise, 1998.
- [E2] V. RIFFAULT, *Réactions de composés bromés intervenant dans le bilan de l'ozone stratosphérique*, Mémoire de D.E.A., 1999.

- [E3] V. RIFFAULT, *Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique*, Mémoire de Thèse (soutenue le 11 octobre 2002), 2002.
- [E4] V. RIFFAULT, *Rapport de séjour post-doctoral*, Rapport Région Centre, 2003.
- [E5] A. WROBLEWSKI, V. RIFFAULT, E. PERDRIX, L. MALHERBE, *Adaptation des plans d'échantillonnage aux objectifs de campagne : Echantillonnage spatial – Guide de recommandations*, Rapport LCSQA, décembre 2006.
- [E6] E. PERDRIX, G. CARDENAS, A. WROBLEWSKI, L. MALHERBE, V. RIFFAULT, *Méthode de surveillance des concentrations de NO<sub>2</sub> : cartographie automatique à partir de stations fixes et prise en compte de la proximité*, Rapport LCSQA, décembre 2006.
- [E7] A. WROBLEWSKI, V. RIFFAULT, L. MALHERBE, *Adaptation des plans d'échantillonnage spatial aux objectifs de campagne – Compléments : zones aéroportuaires, zones industrielles, proximité automobile et agglomérations de plus de 100 000 habitants*, Rapport LCSQA, novembre 2007.
- [E8] A. WROBLEWSKI, V. RIFFAULT, L. MALHERBE, F. TOGNET, *Evaluation de modèles pour la simulation de la pollution à proximité des axes routiers*, Rapport LCSQA, novembre 2007.
- [E9] V. RIFFAULT, E. PERDRIX, G. MIRIVEL, J. RIMETZ-PLANCHON, *Rapport d'activités de l'Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement - Programme IRENI / ACTION 1 : QUALITE DE L'AIR / AXE 2 : AEROSOLS / PROJET 1 : Évaluation du comportement et des impacts de l'aérosol d'origine industrielle*, Rapport final dans le cadre du FEDER, juin 2008.
- [E10] V. RIFFAULT, A. TOMAS, G. MIRIVEL, M. DUNCIANU, *Rapport d'activités de l'Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement - Programme IRENI / AXE 1 : QUALITE DE L'AIR / ACTION 2 : AEROSOLS / PROJET 2 : Etudes des interactions des composés organiques volatils oxygénés (COVO) et des particules en zone urbano-industrielle*, Rapport final dans le cadre de la convention IRENI 3, mars 2010.

## **Activités d'enseignement**

---

Dans cette partie, je décris l'ensemble des activités d'enseignement que j'ai exercées tant dans le cadre du monitorat à l'université d'Orléans durant mon doctorat (64h équivalent TD / an) que depuis mon arrivée comme enseignante-chercheuse à l'Ecole des Mines de Douai, poste qui n'impose pas un nombre d'heures contractuelles consacrées aux activités d'enseignement. Mon implication dans ces activités s'est donc faite sur la base du volontariat et, dans une stratégie propre au Département Chimie & Environnement, avec le souci de maintenir pour l'ensemble des enseignants-chercheurs un certain équilibre entre les activités liées à l'enseignement et celles liées à la recherche.

Par ailleurs, le cursus d'Ecole d'ingénieurs ayant été modifié entre mon recrutement en 2006 et la date de ce mémoire (le cursus en 4 ans ayant été réduit à un cursus en 3 ans, avec recrutement en 1<sup>ère</sup> année d'Ecole après le concours Spé au lieu du concours Sup), j'ai préféré indiqué les niveaux d'enseignement tels que définis par la réforme LMD pour plus de clarté.

### **A / Cours**

**2006-2012 / Cours de rappels scientifiques (6h)** à la Faculté de Droit « A. Tocqueville » de l'Université d'Artois, Master II « Environnement et Patrimoine Industriel » (une dizaine d'étudiants juristes par an)

**2009-2012 / Cours de cinétique chimique (8h)** au niveau M1 (Ecole des Mines de Douai), option « Environnement et Industrie » (20 à 30 étudiants par an)

**2012-2013 / Cours électif scientifique de Chimie nucléaire et radioprotection (24h)** au niveau L3 (Ecole des Mines de Douai) ; cours électif scientifique, en prévision (~ 30 étudiants prévus)

### **B / Travaux dirigés**

**2007-2010 / TD de Radioactivité** au niveau L2 (Ecole des Mines de Douai)  
2-4 groupes d'une vingtaine d'étudiants en 2 séances de 2h, préparation et correction du devoir surveillé avec Nadine Locoge, responsable du cours

## C / Travaux pratiques

### **1999-2002 / TP de Chimie Générale** au niveau L1 (Université d'Orléans)

Contenu : thermodynamique (6h), chimie en solution (12h), cinétique en phase liquide (6h), spectrophotométrie d'absorption UV (3h), chimie minérale (3h)

Volume : 2 à 3 groupes d'une vingtaine d'étudiants et 10 séances de 3h par an

### **2000-2002 / TP de Chimie Appliquée** au niveau L1 (Université d'Orléans)

Contenu : étude de produits ménagers, étude de l'eau, étude de composés d'intérêt biologique, étude de produits alimentaires, dosage de médicaments

Volume : 1 à 2 groupes d'une dizaine d'étudiants et 5 séances de 3h par an

### **2006-2009 / TP de Chimie Générale** au niveau L2 (Ecole des Mines de Douai)

Contenu : synthèse et extraction de composés organiques, pouvoir oxydo-réducteur (piles), calorimétrie, dosage spectrophotométrique du manganèse

Volume : 7 séances de 4h par an

### **2006-2011 / TP de Chimie Générale** en Formation Continue Diplômante à Distance (Ecole des Mines de Douai)

1 examen de 4h par an

### **2006-2011 / TP de Chimie Analytique** au niveau M1 (Ecole des Mines de Douai). Développement et responsabilité du TP depuis janvier 2006, avec passage en langue anglaise à partir de 2008

Contenu :

- ▶ séparation et identification de composés organiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (2006)
- ▶ analyse de composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (depuis 2007)

Volume : 10 séances de 4h par an (assurées par des doctorants entre 2009 et 2011)

## D / Encadrement de travaux d'élèves

Les travaux d'élèves à l'Ecole des Mines s'inscrivent pour la plupart dans une démarche de pédagogie par projet. J'ai essayé d'en synthétiser les objectifs et la démarche dans les paragraphes ci-après.

### **1) Etudes bibliographiques (EB)**

Au niveau L1 (ancien cursus avec recrutement après une année de CPGE), les élèves, par groupe de 2 ou 3, effectuaient une recherche bibliographique sur un sujet donné, avec pour objectifs de les initier à la recherche bibliographique et au travail de synthèse. Entre 2006 et 2010, j'ai ainsi encadré les sujets suivants : « Le Protocole de Kyoto : premier bilan et

perspectives » (2007), « Risques naturels géologiques (séismes, éruptions volcaniques, raz-de-marée) : comment les prévenir ? » (2007), « La valorisation du matériel informatique » (2008), « *Le Large Hadron Collider* : quelles avancées pour la physique des particules ? » (2008), « Evolution du climat : que nous apprennent les carottages des calottes glaciaires ? » (2010). Cette étude bibliographique n'existe plus en tant que telle dans le nouveau cursus pour les formations initiales mais reste pratiquée par les élèves en Formation Continue Diplômante (FCD) qui intègrent l'École au niveau M1. J'ai ainsi encadré cette année un binôme qui a travaillé sur « Les indicateurs bibliométriques pour l'évaluation de la recherche scientifique ».

## 2) *Projets ouverts*

Au niveau L2, un groupe de 4 à 7 élèves s'investit dans un projet long (80h), ouvert à différents domaines et partenaires extérieurs, qui a pour objectif de former les élèves au travail de groupe, développer leur sens de l'initiative et de la créativité, leurs capacités d'ouverture et de management. En 2011-2012, j'accompagne en tant que tutrice interne (minimum 1 réunion / mois ; interaction avec le tuteur externe ; participation éventuelle aux manifestations) le projet « Scientifilles » en lien avec le Lycée Faidherbe de Lille qui souhaite mieux informer les lycéennes sur les métiers scientifiques et techniques, les encourager à suivre ces parcours, et sensibiliser les classes à l'égalité H/F. Cette action devrait être reconduite l'année prochaine.

## 3) *Projets Scientifiques et Techniques (PST)*

Ce projet de 120h, qui est défini et validé au 2<sup>ème</sup> semestre de 2<sup>ème</sup> année (niveau M1), se réalise en 3<sup>ème</sup> année (niveau M2). Il comporte un travail scientifique ou technique en lien avec une ou plusieurs options, intégrant une réalisation et/ou une validation expérimentale. J'ai accompagné en tant que tutrice interne les projets « Compobelle® : Etude de faisabilité technique d'un dispositif de traitement durable des déchets ménagers » en 2008-2009 ; et « Phytogolf : Etude de l'impact sanitaire et environnemental de produits phytosanitaires utilisés sur les terrains de golf » en 2010-2011.

## 4) *Projets de Découverte de la Recherche (PDR)*

Cette initiation à la recherche mise en place en 2008 est un module de 80h au cours duquel un binôme d'élèves de 2<sup>ème</sup> année (niveau M1) s'approprie un sujet de recherche (réalisation d'une synthèse bibliographique à partir de quelques articles scientifiques), propose un plan d'expériences qu'il réalise au laboratoire, puis présente ses résultats au cours d'un mini-colloque (résumé et soutenance en anglais).

J'ai co-encadré 5 PDR sur les sujets suivants :

- ▶ 2008-2009 : Mécanisme de formation de l'ion nitrite à partir du NO<sub>2</sub> gazeux prélevé par les échantillonneurs passifs (avec Hervé Plaisance) ;
- ▶ 2008-2009 : Etude des effluents gazeux odorants pouvant être émis lors du séchage de déchets organiques dans une poubelle (avec Nadine Locoge) ;
- ▶ 2010-2011 : Comparaison des techniques de mesure du carbone organique et élémentaire dans des particules atmosphériques inhalables (avec Laurent Alleman) ;

- ▶ 2011-2012 : Caractéristiques des sources de particules atmosphériques dans la région de Iasi en Roumanie (avec Esperanza Perdrix et André Wroblewski) ;
- ▶ 2011-2012 : Ozonolyse d'alcènes : étude cinétique en chambre de simulation atmosphérique (avec Alexandre Tomas).

## E / Innovation pédagogique

### TP Etude d'une source radioactive

Dans le cadre d'un projet financé par la GEV (Grande Ecole Virtuelle du Groupe des Ecoles des Mines) et initié par Nadine Locoge, j'ai participé au développement d'une application de simulation de sources radioactives émettrices de rayonnement gamma en lien avec la cellule Im@gine de l'Ecole. Cette application permet de générer des résultats bruts de comptage au format XML qui peuvent être exploités statistiquement par l'élève en lien avec les concepts fondamentaux de la radioactivité (loi de décroissance, isotropie du rayonnement, atténuation par les matériaux). L'application est distribuée sous licence libre de diffusion (Creative Commons BY-NC-SA) et y sont associés une feuille tableur permettant de guider l'analyse des résultats et un fascicule de TP correspondant :

<http://campus-douai.gemtech.fr/course/view.php?id=778>

**TP DE RADIOACTIVITE**

Compteur Geiger-Müller | Exploitation statistique | Evolution temporelle | Evolution spatiale | **Influence des matériaux**

**Objectif**  
étudier l'évolution de la radioactivité émise par un échantillon lors de l'introduction d'un matériau

**Démarche**

- placer le compteur à une distance fixe appropriée de l'échantillon et réaliser une série de comptages
- introduire entre l'échantillon et le compteur des épaisseurs variables d'un matériau et refaire à chaque fois une série de mesures en conservant les mêmes paramètres de comptage
- exporter les valeurs obtenues sous Excel dans la feuille "Inf\_materiau"

Plomb  
0.1 0.2 0.5 1 2 5 10 mm  
Ranger

Durée de comptage (en ms) : 1000  
Distance du capteur (en mm) : 100  
Nombre de mesures : 300

Compter

Mesure	Nb d'impacts mesurés
1	1371
2	1365
3	1425
4	1348
5	1457
6	1343
7	1363

Exporter

Élément : Niobium-93m  
Masse initiale (mg) : 1

CONFIGURATION  
CAPTEUR  
distance minimum : 5 cm  
temps de latence : 200 µs  
seuil de saturation : 5000 coups/sec

Figure 3 : TP Etude d'une source radioactive - Fenêtre graphique de l'onglet « Influence des matériaux »



Le TP de radioactivité est opérationnel dans le cursus des élèves-ingénieurs de 1<sup>ère</sup> année, initialement dans le cadre des TP de Chimie, et dorénavant dans le cours de Chimie nucléaire et radioprotection qui sera mis en place à la rentrée 2012.

Cette activité pédagogique a été valorisée par 2 communications orales nationales [C12, C14] et 1 publication [A20].

#### TP Bilan environnemental d'une synthèse organique

Dans le cadre de la réforme du cursus, les Travaux Pratiques de Chimie – partie prenante de l'UE2 et sous la responsabilité directe de Frédéric Thévenet – deviennent des « Cours électifs expérimentaux » et ont été regroupés selon trois nouveaux thèmes : Métaux, Procédés, et Environnement. Je suis chargée d'adapter un TP anciennement proposé aux élèves de niveau L2 et portant sur la synthèse et l'extraction de composés organiques pour la rentrée 2012.

Mon objectif est de le recentrer sur la partie « synthèse du paracétamol » et d'y adjoindre une évaluation de l'impact environnemental du procédé, en se basant sur l'approche « chimie verte » d'Andraos et Sayed (2007) reprise par Bataille (2007). Celle-ci consiste à estimer plusieurs paramètres tels que le rendement, l'absence de sous-produits, les risques liés à la synthèse, le coût énergétique, etc., et à visualiser les résultats sous la forme d'un heptagramme de réaction, et d'un tétragramme pour les traitements post-réactionnels, de manière à évaluer rapidement si une synthèse se fait ou non dans le respect de l'environnement.

### F / Activités d'évaluation

En plus des enseignements ou projets dans lesquels je suis directement impliquée et qui donnent lieu à une évaluation soit sous forme de Devoir Surveillé dont j'ai la charge (préparation du sujet, correction des copies, évaluation des compétences), soit sous forme de soutenances auxquelles je participe, j'ai participé chaque année à des jurys de soutenances d'études bibliographiques non encadrées (niveau L2 et Formation Continue Diplômante), de soutenances de stage (niveaux L2, L3, M1) et de Projet de Fin d'Etudes (niveau M2), en français et en anglais. Entre 2006 et 2010, j'ai également assuré des entretiens pour le concours de recrutement des élèves-ingénieurs au niveau Sup (1 journée/an, ~10 entretiens/jour).



## **Responsabilités administratives et collectives**

---

Depuis juillet 2010, je suis responsable de l'Unité d'Enseignement 2 du Tronc commun « Chimie – Environnement – Energie ». A ce titre, je participe à l'ensemble des Conseils des Professeurs (membre de droit, ~12/an) et à différents groupes de travail, portant notamment depuis deux ans sur (i) l'évolution du cursus de 4 à 3 ans (~1 réunion/mois) ; (ii) sur la définition et la recherche d'intervenants pour de nouveaux cours pour la rentrée prochaine, en lien avec les enseignants concernés : « Génie des Procédés » (24h en Tronc Commun au niveau L2), « Enjeux environnementaux » (20h en Tronc Commun au niveau L2), etc. ; (iii) ou encore sur l'évolution des Travaux Pratiques de Chimie (coordonnés par Frédéric Thévenet).

J'ai également assuré en 2011 l'initiation d'une dizaine de collègues (enseignants-chercheurs, doctorants, ingénieurs) au logiciel de traitement de données Igor Pro (ed. Wavemetrics) au cours de trois sessions d'une demi-journée.

Par ailleurs, je suis élue depuis décembre 2010 et pour 4 ans comme représentante des enseignants-chercheurs aux Comités des Etudes (~12/an ; le CE donne au Directeur un avis sur le passage des étudiants en année supérieure), et au Comité de l'Enseignement (réunion annuelle visant à valider les évolutions de cursus).

Je suis également depuis le 15 décembre dernier élue dans le collège des enseignants-chercheurs au Conseil de Département d'Enseignement et de Recherche, créé en 2011. Celui-ci est élu pour une durée de 4 ans avec au moins 2 réunions annuelles ; il est consulté sur la politique scientifique et de formation du département, et sur son fonctionnement.

De plus, dans le cadre de l'instauration d'une démarche Développement Durable (DD) à l'Ecole, plusieurs groupes de travail ont été créés en 2009, chargés de faire des propositions sur diverses thématiques ; je me suis investie dans celui intitulé « Mettre en adéquation la gouvernance, la politique sociale et les ressources avec les engagements pris en matière de DD » (~1 réunion/trimestre). Nous travaillons à élaborer des propositions selon 3 axes : l'insertion de publics handicapés, le bien-être au travail et l'égalité professionnelle.

Enfin, au niveau Hygiène et Sécurité, je fais partie des Sauveteurs-Secouristes du Travail (SST) du Département depuis 2006, et après suivi d'une formation « Incendie », des Equipiers de Première Intervention (EPI) depuis 2009.



## **Activités de recherche : étude en laboratoire de la réactivité atmosphérique, de la phase homogène à la formation d'aérosols organiques secondaires**

---

### A / Chimie radicalaire de composés halogénés

Cette partie reprend brièvement mes activités de recherche antérieures effectuées durant mon stage de DEA (1) et mon doctorat (2) au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs. Ces travaux ont été encadrés par Yuri Bedjanian, Chargé de Recherche. La thèse, débutée le 1<sup>er</sup> septembre 1999 et soutenue le 11 octobre 2002, a été dirigée par Georges Le Bras, Directeur de Recherche. Elle a eu pour cadre, en ce qui concerne les réactions entre espèces halogénées et hydroxygénées, le projet européen COBRA (*Coupled Bromine Chemistry Affecting Stratospheric Ozone*), ayant pour autres partenaires les universités de Cambridge et Oxford (Royaume-Uni), l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse), et le Max-Planck Institut de Mayence (Allemagne); et en ce qui concerne la réactivité avec le diméthylsulfoxyde (DMSO), le projet européen EL-CID (*Evaluation of the climatic impact of dimethyl sulphide*), en collaboration avec le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (France), les universités de Wuppertal et d'Heidelberg et l'Institut de Recherche sur la Toxicologie et les Aérosols d'Hannovre (Allemagne), l'Institut Météorologique Danois (Danemark), le Norwegian Institute for Air Research (Norvège), l'université de Crète (Grèce), l'université de Castilla-La Mancha et le centre Euphore (Espagne).

Ces travaux avaient pour objectifs de mieux comprendre le rôle des radicaux halogénés (i) dans la chimie de la stratosphère globale, en déterminant les vitesses et mécanismes de réactions élémentaires impliquées dans les cycles de disparition d'ozone; (ii) au niveau de la troposphère marine, par l'étude de réactions avec un composé soufré, le diméthylsulfoxyde (DMSO) principalement formé lors de l'oxydation atmosphérique du diméthylsulfide (DMS) émis par les océans.

#### 1) Réactions de composés bromés intervenant dans le bilan de l'ozone stratosphérique

Les cinétiques de la réaction  $\text{OH} + \text{HBr}$  et de ses variantes isotopiques ont été étudiées. Cette réaction est impliquée dans la chimie du brome stratosphérique, puisqu'elle contribue à reformer l'espèce active Br et influence ainsi la répartition des composés bromés entre formes actives susceptibles de détruire l'ozone, et espèces dites « réservoirs » dont la formation interrompt les cycles catalytiques de destruction [e.g. Wayne (1991)]. En outre, la réaction  $\text{OH} + \text{HBr}$ , ainsi que celles de ses variantes isotopiques, peuvent intervenir comme réactions secondaires dans les systèmes réactionnels mis en œuvre pour l'étude de la réaction  $\text{BrO} + \text{OH}$  (voir §2). La technique expérimentale utilisée était un réacteur à écoulement laminaire à basse pression couplé à un spectromètre de masse. Les coefficients de vitesse de réaction obtenus pour la réaction  $\text{OH} + \text{HBr}$  et ses variantes isotopiques présentaient tous une légère dépendance négative en température, ce qui indique que la réaction  $\text{OH} + \text{HBr}$  qui régénère

l'espèce active Br dans la stratosphère serait plus rapide que considérée dans les modèles aux températures stratosphériques.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans un journal à comité de lecture [A1].

## 2) *Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique*

Les cinétiques et mécanismes de plusieurs réactions de radicaux bromés et chlorés d'intérêt pour la chimie atmosphérique ont été étudiés : d'une part, des réactions des radicaux halogénés  $\text{BrO}_x$  (Br, BrO) et  $\text{ClO}_x$  (Cl, ClO) avec les radicaux hydroxy-oxygénés (OH,  $\text{HO}_2$ ), afin d'évaluer leur impact sur la répartition des composés halogénés dans la stratosphère globale (entre espèces actives et réservoirs de ces espèces), en lien avec la diminution de l'ozone stratosphérique [e.g. Chartrand et McConnell (1998)] ; d'autre part, des réactions entre ces mêmes radicaux halogénés et le diméthylsulfoxyde (DMSO), intermédiaire d'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS) émis par les océans, afin d'évaluer la contribution possible de ces réactions à l'oxydation du DMSO en troposphère marine et à la formation d'espèces réservoirs des composés halogénés [Platt et Hönninger (2003)].

Les réactions ont été étudiées à l'aide du même dispositif que précédemment, par la technique du réacteur à écoulement couplé à la spectrométrie de masse, à une pression de 1 torr d'hélium, par des méthodes absolues ou relatives qui ont parfois nécessité la détection de très faibles quantités de produits, notamment lors de l'étude des chemins minoritaires menant à la formation des réservoirs atmosphériques de composés halogénés, HX (X = Br, Cl).

### *Réactions entre les radicaux bromés et hydroxygénés*

Elles concernent tout d'abord la réaction  $\text{Br} + \text{HO}_2$ , dont l'étude cinétique a permis de conforter la valeur du coefficient de vitesse en fonction de la température qui n'avait fait l'objet que d'une seule détermination. Dans l'étude de la réaction  $\text{BrO} + \text{HO}_2$ , le coefficient de vitesse mesuré confirme les valeurs les plus élevées de la littérature et le rapport de branchement pour la voie formant HBr a été déterminé inférieur à 0,4% à 298 K. Le coefficient de vitesse de la réaction  $\text{BrO} + \text{OH}$ , mesuré pour la première fois en fonction de la température (Figure 4), est plus faible que les études antérieures à température ambiante pouvaient le laisser supposer ; une limite supérieure, égale à 3%, du rapport de branchement de la voie formant HBr a été proposée.

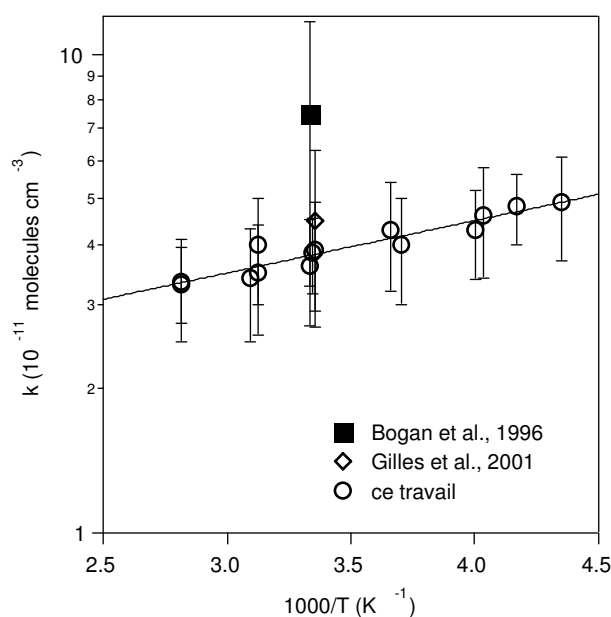


Figure 4 : Dépendance en température du coefficient de vitesse de la réaction BrO + OH

Les réactions étudiées constituent des sources supplémentaires de HBr dans la stratosphère globale. Toutefois, les valeurs des constantes de vitesse obtenues semblent insuffisantes pour expliquer totalement l'écart entre observations et modélisations des concentrations de HBr dans la stratosphère, et donc le partage des composés bromés entre espèces actives et réservoirs.

Par ailleurs, les études cinétiques et mécanistiques concernant les radicaux deutérés (Br + DO<sub>2</sub>, BrO + DO<sub>2</sub>, BrO + OD), réalisées pour la première fois dans le cadre de ce travail, peuvent être utilisées comme base dans les modèles cherchant à préciser les mécanismes de ces réactions et à évaluer les effets isotopiques.

### *Réactions entre les radicaux chlorés et hydroxygénés*

L'étude cinétique et mécanistique de la réaction entre Cl et HO<sub>2</sub> a permis de conforter la valeur du coefficient de vitesse total, indépendant de la température, et de fournir une deuxième détermination en fonction de la température du coefficient de vitesse de la voie formant OH et ClO. La réaction entre OH et ClO a également été étudiée. Les résultats obtenus supportent les valeurs plus élevées du coefficient de vitesse total disponibles dans la littérature. Le coefficient de vitesse de la voie formant HCl fournit une valeur du rapport de branchement plus faible (3,5%) que les valeurs de la littérature.

De la même façon que pour les composés bromés, ces résultats vont influencer sur la répartition entre espèces actives et réservoirs de chlore, particulièrement dans la haute stratosphère où les concentrations en radicaux hydroxygénés (OH, HO<sub>2</sub>) sont plus importantes. La confirmation de la formation de HCl par la voie minoritaire de la réaction OH + ClO, ainsi que la détermination du coefficient de vitesse de cette réaction, peuvent permettre aux modèles une meilleure prise en compte des processus homogènes liés aux composés chlorés, et donc à nouveau une meilleure adéquation entre mesures et simulations des concentrations des espèces chlorées.

### ***Réactions des radicaux chlorés et bromés avec le diméthylsulfoxyde (DMSO)***

Les réactions impliquant le DMSO ( $\text{CH}_3\text{-S(O)-CH}_3$ ) étant peu nombreuses, plusieurs études cinétiques et mécanistiques ont été réalisées préalablement à l'étude des réactions impliquant les radicaux X/XO. En particulier, l'étude de la réaction  $\text{O} + \text{DMSO}$ , où la voie formant  $2 \text{CH}_3 + \text{SO}_2$  a été trouvée prédominante, a permis d'exclure cette réaction comme source possible de  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  à basse pression au laboratoire, et d'envisager son utilisation pour l'étalonnage *in situ* du DMSO dans le système.

Les coefficients de vitesse des réactions  $\text{X} + \text{DMSO}$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) ont été déterminées à 1 torr et 298 K et l'étude mécanistique fournit des rendements d'environ 90 % pour la voie formant HX et 10% pour celle formant  $\text{CH}_3$ . En revanche, seules des limites supérieures de coefficients de vitesse ont pu être proposées pour les réactions  $\text{XO} + \text{DMSO}$ . L'étude mécanistique a permis de déterminer également les limites supérieures des coefficients de vitesse de formation de HCl et Cl par la réaction  $\text{ClO} + \text{DMSO}$ , tandis qu'aucun produit de la réaction  $\text{BrO} + \text{DMSO}$  n'a pu être détecté.

Ces études confirment que les réactions du DMSO avec les radicaux chlorés et bromés ne contribuent pas de manière significative à son oxydation, celle-ci étant amorcée principalement en phase gazeuse par le radical OH.

Ces travaux ont fait l'objet de huit publications dans des journaux à comité de lecture [A2-A9, A11], et de plusieurs communications ([B1-B4], [E1-E4]). La publication [A4] est présentée en annexe 1.

## **B / Étude de processus atmosphériques d'importance pour la région haute troposphère / basse stratosphère (Upper Troposphere/Low Stratosphere, UT/LS)**

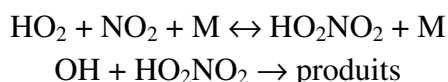
Ces travaux ont été réalisés lors de mon post-doctorat de décembre 2002 à juin 2004. Située à l'interface entre la troposphère et la stratosphère, l'UT/LS présente des caractéristiques uniques qui justifient les nombreuses recherches menées ces dernières années, afin de mieux comprendre, par exemple, les tendances observées des concentrations d'ozone et leur distribution verticale, le pouvoir oxydant de la troposphère, ou encore l'impact potentiel des avions. Ces travaux de recherche ont été soutenus par différents programmes de la NOAA (*Climate Goal, Air Quality, Health of the Atmosphere Research Program*) et de la NASA (*Atmospheric Composition Research Program*).

### **1) Décomposition thermique de $\text{HO}_2\text{NO}_2$**

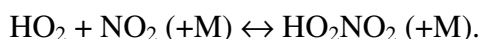
L'acide pernitrique (APN),  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ , couple les cycles des radicaux  $\text{HO}_x$  et  $\text{NO}_x$  dans la région haute troposphère / basse stratosphère. Il est formé dans l'atmosphère par la réaction trimoléculaire  $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$  et son élimination intervient principalement par 3 processus : la photolyse dans l'UV et le proche infrarouge, l'oxydation par le radical OH, et la décomposition thermique. Celle-ci serait majoritaire dans la basse atmosphère, là où la température est plus élevée [Salawitch et al. (2002)].



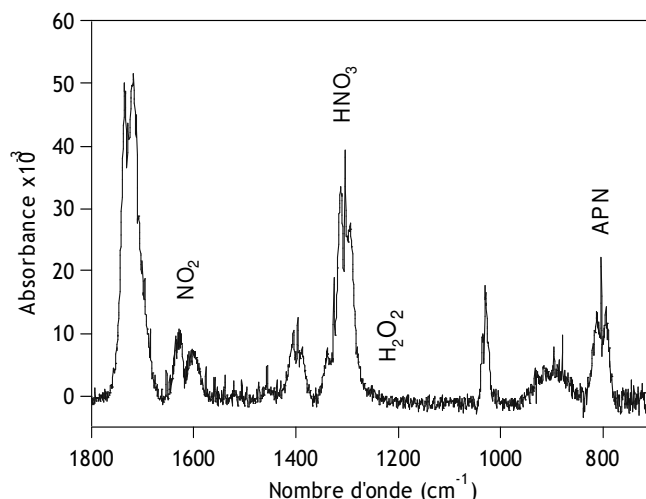
Cette espèce pourrait jouer un rôle-clé dans la destruction des radicaux HO<sub>x</sub> (impliqués dans les différents processus d'oxydation) et s'avèrerait un réservoir pour les espèces azotées et hydroxygénées :



Des expériences antérieures, menées au sein du laboratoire sur la cinétique d'oxydation par OH de l'APN, avaient suggéré que le coefficient de vitesse de décomposition thermique était surévalué dans les recommandations, au moins à température ambiante. Il subsistait également des incertitudes sur les valeurs d'enthalpie de formation et d'entropie de l'APN en phase gazeuse, et sur la constante d'équilibre de la réaction :



L'APN a été synthétisé au laboratoire. L'échantillon contenait cependant des impuretés (Figure 5) qu'il a fallu quantifier ; pour cela, la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée.



**Figure 5 : Spectre infrarouge de l'échantillon synthétisé d'APN**

L'ensemble du montage expérimental (Figure 6) se composait :

- ▶ d'un système de stockage et d'introduction des réactifs ;
- ▶ d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui permet d'analyser la composition du mélange en amont du réacteur ;
- ▶ d'un réacteur (cellule de photolyse) ;
- ▶ d'une cellule d'absorption UV qui permet de déterminer les concentrations en aval de l'écoulement grâce à un spectromètre UV ;
- ▶ de deux lasers permettant de générer les longueurs d'onde utiles à l'expérience : l'une à 248 nm va photolyser le mélange dans le réacteur ; l'autre faisceau à 282 nm excite la fluorescence des radicaux OH permettant leur détection par le tube photomultiplicateur (noté PMT) vers 308 nm.

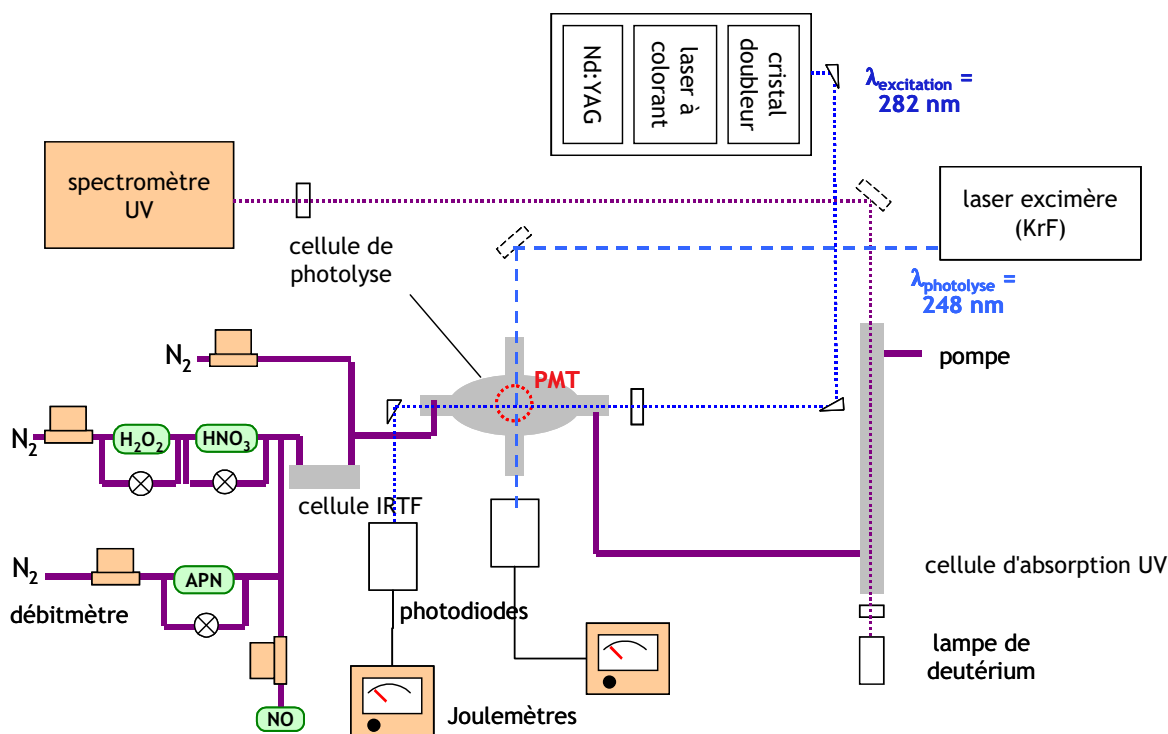
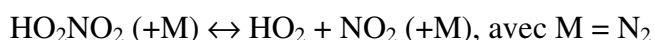
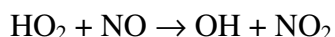


Figure 6 : Dispositif expérimental pour l'étude de la décomposition thermique de l'APN

Les expériences effectuées ont permis de déterminer la vitesse de décomposition thermique de l'APN en phase gazeuse en fonction de la température et de la pression :



En excès de NO, les radicaux HO<sub>2</sub> sont convertis en radicaux OH détectables par fluorescence induite par laser (FIL) :



Le coefficient de vitesse de décomposition de l'APN ( $k_{\text{therm}}$ ) est déduit en fonction de la vitesse de disparition des radicaux hydroxyles ( $k_{\text{OH}}$ ), et des concentrations en OH et APN :

$$k_{\text{therm}} = \frac{k_{\text{OH}}[\text{OH}]}{[\text{APN}]}$$

Les concentrations en radicaux OH suivies par fluorescence induite par laser ont été étalonnées par le peroxyde d'hydrogène, celles de HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> suivies par spectrométrie d'absorption infrarouge et UV, après soustraction des contributions aux spectres UV d'impuretés telles que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> ou NO<sub>2</sub>, dont les concentrations étaient mesurées par spectrométrie d'absorption infrarouge.

En utilisant un modèle géométrique simple, on a par ailleurs pu calculer des valeurs thermodynamiques caractéristiques de l'APN telles que son entropie standard :

$$S_{298}^0 (\text{HO}_2\text{NO}_2) = 70,4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

D'autre part, les données présentes dans la littérature pour la réaction d'association (inverse de la décomposition) conduisent aux différentes valeurs de constante d'équilibre de la réaction. L'enthalpie de la réaction a pu être déduite selon la formule :

$$\Delta_R H^0_{298} = -RT \ln(K_{eq})_p + T \Delta S^0_{298}$$

ainsi que celle de formation de l'APN :

$$\Delta_f H^0(\text{HO}_2\text{NO}_2) = -12,9 \pm 0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Le coefficient de vitesse de décomposition thermique obtenu était légèrement plus faible que les valeurs de la littérature. L'enthalpie de formation de l'acide pernitrique à 298 K a également été déterminée par des calculs thermodynamiques. Ces deux résultats impliquent que l'acide pernitrique est plus stable qu'alors considéré aux températures de la troposphère et que ce composé est par conséquent un réservoir significatif pour les  $\text{NO}_x$ .

Les travaux concernant l'acide pernitrique ont fait l'objet de 2 publications [A10, A13] et de 2 communications [B5, B6].

## 2) Photodissociation de $\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{HNO}_3$ dans le proche-UV

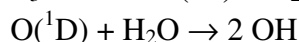
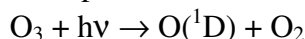
Cette étude avait pour but de déterminer le rendement quantique en radicaux OH issus de la photodissociation du peroxyde d'hydrogène à 308 et 320 nm, et de celle de l'acide nitrique à 248 et 308 nm. Ces processus avaient fait l'objet de peu d'études à ces longueurs d'onde et les valeurs de rendements quantiques recommandés étaient basées sur des mesures indirectes. Nos mesures visaient à confirmer soit les valeurs déjà disponibles dans la littérature (à 248 nm), soit les valeurs recommandées aux longueurs d'onde de la troposphère [Sander et al. (2002)].

Le principe de mesure reposait sur le choix d'un composé de référence dont le rendement quantique en OH est connu, ce qui permet pour une longueur d'onde donnée de déterminer le rendement quantique ( $\Phi$ ) recherché :

$$\Phi_X^\lambda(\text{OH}) = \left( \frac{S_X^0}{S_{ref}^0} \right) \times \left( \frac{[ref]}{[X]} \right) \times \left( \frac{\sigma_{ref}^\lambda}{\sigma_X^\lambda} \right) \times \left( \frac{E_{ref}^\lambda}{E_X^\lambda} \right) \times \Phi_{ref}^\lambda(\text{OH})$$

où S est le signal de OH extrapolé au temps initial,  $\sigma$  la section efficace d'absorption et E l'énergie du laser.

Les références utilisées ont été l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans les expériences avec  $\text{HNO}_3$ , et  $\text{O}_3$  uniquement dans l'étude de photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Les signaux de OH ont été mesurés par FIL, et les concentrations des composés X et de référence par lampe à Zn et à Hg (les sections efficaces d'absorption à ces longueurs d'onde étant connues).

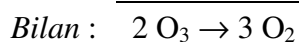
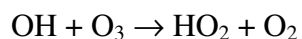
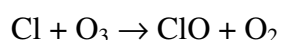
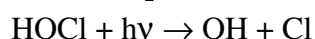
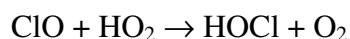
Les rendements quantiques en radicaux OH de la photodissociation de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été déterminés par méthode relative. Les valeurs à 308 et 320 nm sont les premières déterminations du rendement quantique par détection directe des radicaux OH. Compte tenu

des valeurs obtenues et de leurs incertitudes, on n'a pu exclure l'existence de chemins minoritaires conduisant à la formation d'atomes O ou H par photodissociation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub>.

Cette étude a fait l'objet d'une publication [A12].

### 3) Réaction entre OH et Cl<sub>2</sub>O

Cette étude s'est inscrite dans une plus globale concernant HOCl qui est une des espèces chlorées présentes dans la stratosphère, formée par la réaction entre ClO et HO<sub>2</sub>, et intervenant dans des cycles catalytiques de destruction d'ozone.



HOCl est préparé au laboratoire en utilisant l'équilibre  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HOCl}$ . Cl<sub>2</sub>O a été synthétisé par réaction entre Cl<sub>2</sub> et HgO et distillations successives. L'une des difficultés expérimentales se situait ici dans la mesure des concentrations de HOCl, en équilibre avec Cl<sub>2</sub>O et dont les spectres d'absorption se chevauchent dans l'UV. La mesure par infrarouge à transformée de Fourier du spectre de HOCl a montré que la bande ν<sub>2</sub> autour de 1240 cm<sup>-1</sup> pouvait être isolée (les bandes ν<sub>1</sub> et ν<sub>3</sub> se superposent à celle de H<sub>2</sub>O présent dans le mélange) et servir à déterminer les concentrations de HOCl présentes dans le système.

Cette étude nécessitait au préalable la connaissance du coefficient de vitesse de la réaction OH + Cl<sub>2</sub>O qui va se trouver en compétition avec la réaction OH + HOCl dans le réacteur. Elle a fait l'objet de trois études mais la dépendance en température du coefficient de vitesse de la réaction n'avait alors été mesurée que dans l'une d'entre elles. Les mesures nous ont permis de déterminer la valeur du coefficient de vitesse de la réaction OH + Cl<sub>2</sub>O en fonction de la température entre 230 et 370 K. Un bon accord a été trouvé avec les mesures existantes. Des calculs *ab initio* (collaboration avec la *Brigham Young University*, Provo, UT) ont permis de préciser le mécanisme réactionnel en calculant les énergies des adduits et les surfaces d'énergie potentielle conduisant à la formation soit de HOCl + ClO soit de Cl + HOCl.

Une publication [A18], présentée en annexe 2, et une communication [B7] ont valorisé ces travaux.

## C / Etude de réactions d'ozonolyse conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)

Cette activité de recherche a été initiée peu avant mon arrivée au Département Chimie & Environnement, lors d'une thèse en codirection avec l'ICARE (CNRS Orléans) en lien avec la thématique de réactivité des COV dans l'atmosphère développée par Alexandre Tomas sur

une chambre de simulation atmosphérique (~250 L) existant au Département. Une collaboration avec le LPCA de l'ULCO (Cécile Cœur-Tourneur) qui possède une chambre de plus grand volume (8 m<sup>3</sup>) a également été profitable pour confirmer l'intérêt (i) de poursuivre dans cette voie [A14, B9, C8] et (ii) d'adopter une stratégie originale pour étudier l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la formation des AOS, produits par des processus de conversion gaz / particules.

Parmi les espèces sources d'AOS, les composés organiques volatils insaturés sont les plus susceptibles d'être oxydés, surtout par l'ozone. Les rendements de formation d'AOS sont par ailleurs fortement influencés par les conditions expérimentales (température, humidité relative, présence d'oxydes d'azote, etc.). La variabilité importante des résultats obtenus dans les travaux précédents rend difficile l'interprétation et la comparaison des données existantes. Cela confirme que les conditions de formation des AOS sont mal élucidées à ce jour, en particulier dans l'approche des premières étapes cruciales de la formation des particules.

### *1) Développement d'un réacteur à écoulement*

Le réacteur a été conçu et développé lors du post-doctorat d'un an (2008-2009) de Nicolas Visez, actuellement Maître de Conférences au laboratoire PC2A de l'Université de Lille 1. Son développement et sa validation ont fait l'objet de la thèse de Marius Duncianu (2008-soutenance le 20 avril 2012), co-encadrée par Alexandre Tomas et moi-même, et dirigée par Patrice Coddeville.

Le réacteur consiste en un tube cylindrique en Pyrex d'une longueur de 1 m et de diamètre interne 10 cm. Il est muni en son centre d'un injecteur mobile permettant d'introduire séparément deux réactifs, et au bout duquel se trouve une tête d'injection de diamètre quasi égal à la section du réacteur et remplie de billes de verre, où se réalise le mélange entre les réactifs.. Celle-ci est terminée par un fritté qui permet le passage du mélange dans le réacteur lui-même. L'étanchéité entre la tête d'injection et le réacteur est assurée par un joint en PTFE. A l'autre extrémité se trouve un tube central permettant le prélèvement isocinétique de la phase particulaire, et un tube latéral par lequel est échantillonnée la phase gazeuse (Figure 7).

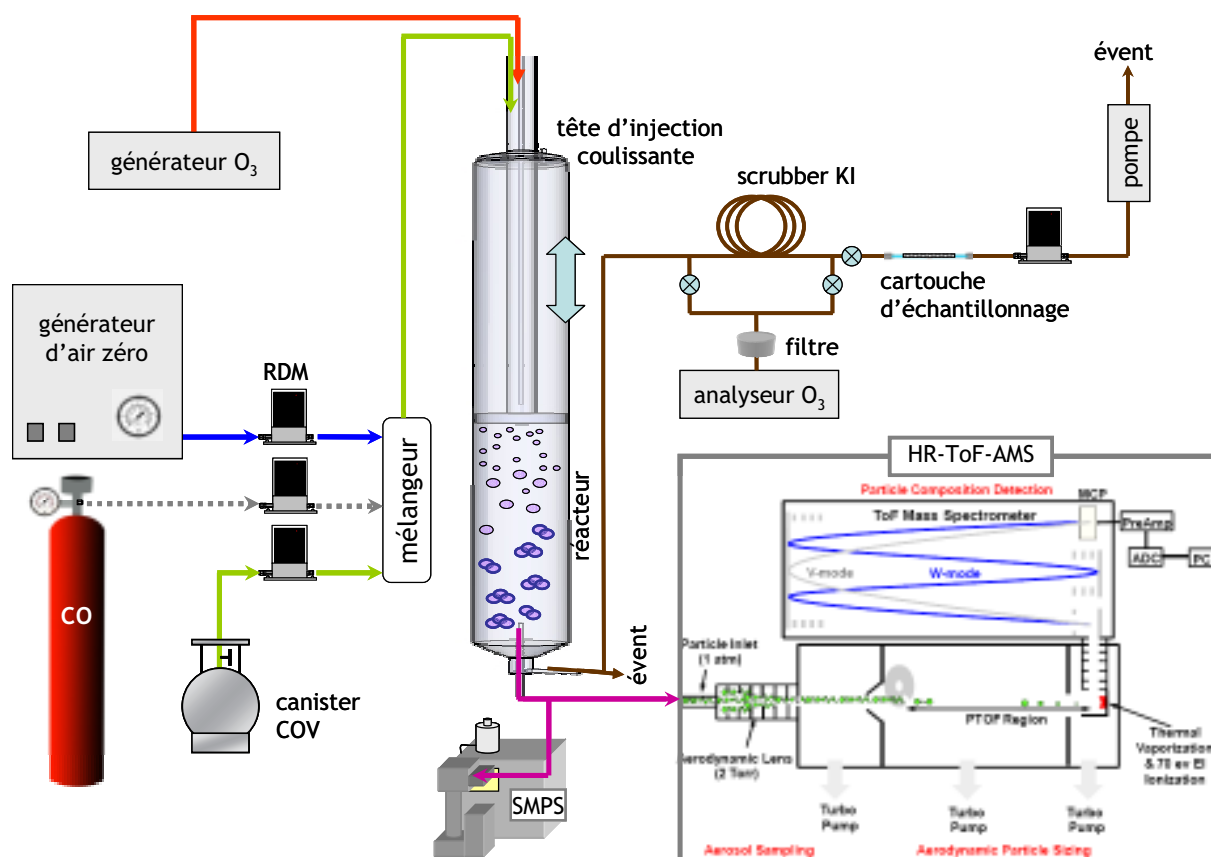


Figure 7 : Dispositif expérimental pour l'étude des premières étapes de formation de l'AOS

L'écoulement est laminaire ( $Re < 70$ ) pour des débits totaux variant de  $1,5$  à  $5 \text{ L min}^{-1}$  ; l'ensemble des débits est contrôlé par des régulateurs de débit massique (RDM). Des études menées par injection de traceurs ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ) et suivi de leur temps de séjour dans le réacteur pour différentes vitesses d'écoulement ont permis de prendre en compte les phénomènes de turbulence et de dispersion radiale en sortie de fritté. Les réactions d'ozonolyse sont étudiées à température ambiante ( $297 \pm 2 \text{ K}$ ) et à pression atmosphérique.

Dans ce dispositif, l'ozone est généré en continu par un générateur d'ozone ; le COV est introduit à partir d'un canister de composé pur à forte concentration (typiquement quelques dizaines de ppm) dilué avec de l'air zéro dans un mélangeur. En aval du réacteur, les concentrations d'ozone sont déterminées en ligne par un analyseur d'ozone ; celles en COV par prélèvement en ligne ou différé de la phase gazeuse (en aval d'un scrubber d'ozone qui empêche la réactivité de cet oxydant avec le COV échantillonné) sur des cartouches remplies avec 3 types différents d'adsorbants (Carbosieve S-III, Carbopack B, Carbopack C), qui sont thermodésorbées. Les composés sont piégés sur un insert, ce qui permet une injection éclair de l'échantillon dans un chromatographe en phase gazeuse qui les sépare, suivie soit d'une simple détection par un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour l'analyse quantitative, soit d'une double détection par couplage avec un spectromètre de masse (analyse qualitative) et un FID.

## 2) Validation cinétique et étude des produits formés en phase gazeuse

Pour les études cinétiques, considérant la réaction  $A + B \rightarrow \text{produits}$ , on se place dans des conditions de pseudo premier ordre où l'un des deux réactifs (B par exemple) est en fort excès. On peut alors écrire :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] + k_d[A] = k'[A]$$

avec  $k'$  : coefficient de vitesse apparent de la réaction ;  $k' = k[B] + k_d$

$k_d$  : constante de disparition de l'espèce A par d'autres processus (perte à la paroi du réacteur, réaction éventuelle avec des produits formés, ...)

A chaque expérience, pour une concentration fixée de l'espèce en excès, les concentrations du réactif minoritaire ont été mesurées pour des hauteurs de réacteur (proportionnelles aux temps de réaction) variables. On a pu alors tracer  $-\ln[A] = f(t)$  qui est une droite de pente  $k'$ . Les différentes valeurs de  $k'$  représentées en fonction de la concentration du réactif en excès conduisent à une droite dont le coefficient directeur est directement égal au coefficient de vitesse de la réaction, et dont l'ordonnée à l'origine est la constante  $k_d$ .

Dans ce travail, la plupart des déterminations de coefficients de vitesse ont été effectuées en excès d'alcène (ratio entre les concentrations  $\geq 10$ ) en suivant la consommation d'ozone dans le réacteur pour différents temps de réaction. Un piègeur de radicaux OH (monoxyde de carbone, CO, ou cyclohexane) est ajouté en grande quantité (typiquement de l'ordre de 50 ppm) de manière à limiter la réactivité secondaire. Quel que soit l'alcène considéré, la perte à la paroi (estimée en comparant les concentrations pour des hauteurs de 10 et 90 cm par rapport au point d'échantillonnage) est négligeable tant pour l'alcène que pour l'ozone seuls. Une mesure cinétique en excès d'ozone a également été réalisée avec suivi de la décroissance des concentrations en COV pour l' $\alpha$ -pinène.

L'objectif était de valider le réacteur à écoulement d'un point de vue cinétique, c'est-à-dire de confirmer que le dispositif permet de suivre correctement l'évolution d'une réaction d'ozonolyse, par la détermination de coefficients de vitesse de réactions entre un composé organique volatil (COV) et l'ozone. Des alcènes ramifiés ont été choisis, pour lesquels (i) le nombre de carbones est suffisamment élevé (l' $\alpha$ -pinène et les autres composés terpéniques dérivés de l'isoprène et visés ensuite par les expériences d'ozonolyse ont pour formule générique  $(C_5H_8)_n$ ) ; (ii) la méthode analytique développée pour l'analyse de l' $\alpha$ -pinène peut être utilisée sans modification ; (iii) il existe au moins une détermination antérieure de coefficient de vitesse dans la littérature et la valeur attendue est du même ordre de grandeur que celle de l' $\alpha$ -pinène ; (iv) aucune formation d'AOS n'est attendue, ceci afin de valider uniquement la cinétique en phase homogène et s'affranchir d'éventuels effets liés à l'adsorption de composés semi-volatils sur les particules formées.

Ont ainsi été étudiés : le 4-méthyl-1-pentène (4M1P), le 2-méthyl-2-pentène (2M2P), le 2,4,4-triméthyl-1-pentène (tM1P) et le 2,4,4-triméthyl-2-pentène (tM2P).

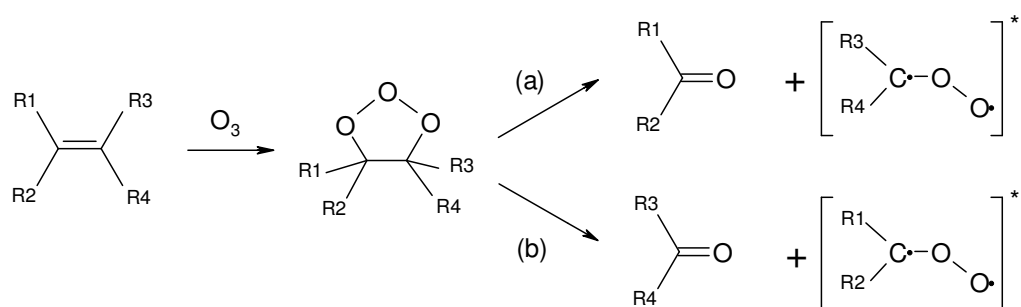
Par ailleurs, le coefficient de vitesse de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène et l'ozone a également été déterminé par la même méthode. La réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est devenue une « réaction modèle » dans les études concernant l'AOS. Ainsi il était essentiel que la détermination du coefficient de vitesse via notre dispositif expérimental concorde avec les

résultats déjà présentés dans la littérature, et notamment avec la valeur recommandée par l'IUPAC [Atkinson et al. (2006)].

On a estimé que le réacteur à écoulement pouvait être considéré comme validé du point de vue cinétique si l'écart par rapport aux valeurs de la littérature était inférieur à 20% pour la plupart des composés. Cet écart relatif correspond à l'incertitude que l'on peut généralement observer en tenant compte des erreurs statistiques et systématiques dans ce type d'étude. Les valeurs déterminées pour l'ensemble des composés ont montré un bon accord avec la littérature, ce qui a permis de valider le réacteur à écoulement pour l'étude de cinétiques d'ozonolyse.

Des mesures complémentaires ont également été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique du laboratoire par le Dr. Romeo Olariu de l'université de Iasi (Roumanie) lors d'un séjour d'un mois (2010) en tant que Chercheur Invité dans le cadre de l'IRENI. Ces mesures étaient en bon accord avec celles obtenues en utilisant le réacteur à écoulement. Un second séjour du Dr. Olariu et de sa collègue (Dr. Cecilia Arsene) en 2011, ainsi qu'une partie des travaux de thèse de Marius Duncianu, ont été l'occasion d'investiguer plus avant les produits formés par les réactions d'ozonolyse des pentènes ramifiés. Le but était de vérifier les chemins réactionnels pressentis, et éventuellement de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels pour des temps de réaction courts. L'ozonolyse d'alcènes à plus longue chaîne (trois diméthyl-hexènes) a fait l'objet d'investigations préliminaires lors de ce séjour ; ces résultats récents – non présentés ici – seront consolidés dans le cadre de la thèse de Tristan Braure.

Concernant le mécanisme général des réactions d'ozonolyse proposé par Rudolf Criegee [Criegee (1975)], la cyclo-addition de l'ozone sur la double liaison conduit à la formation d'un ozonide primaire qui va se décomposer, selon une ou plusieurs voies réactionnelles, en une molécule carbonylée stable et un biradical (oxyde carbonylé) appelé intermédiaire de Criegee selon le schéma de la Figure 8.



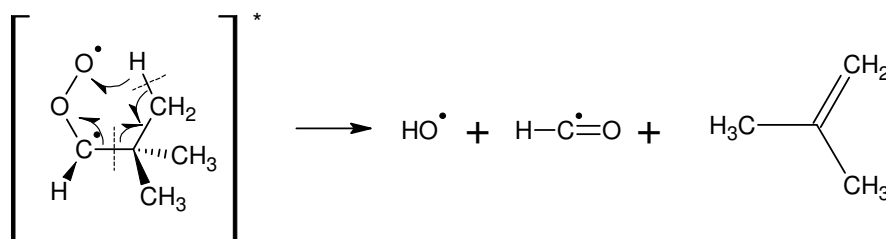
**Figure 8 : Mécanisme général d'ozonolyse des alcènes**

Les alcènes méthylés doivent selon ce schéma conduire à deux produits stables et deux intermédiaires Criegee selon les voies réactionnelles (a) et (b) ; les composés attendus sont précisés dans le Tableau 5, avec les rapports de branchement déjà obtenus pour le tM2P. On peut remarquer que la somme des rapports de branchement pour le tM2P est proche de 1. Les rendements obtenus peuvent être également comparés à la seule étude précédente de



[Grosjean et Grosjean (1996)] avec  $(0,19 \pm 0,01)$  et  $(0,84 \pm 0,04)$  pour l'acétone et le 2,2-diméthyl-propanal, respectivement, en excellent accord avec nos valeurs.






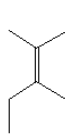
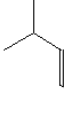
Un intermédiaire non-oxydé (le 2-méthyl-1-propène) a par ailleurs pu être mis en évidence lors de l'étude des produits de la réaction d'ozonolyse du tM2P. Cet intermédiaire pourrait provenir d'un réarrangement de l'intermédiaire Criegee de la voie (b), suivi d'une décomposition selon le schéma de la Figure 9. Les rendements mesurés pour cette espèce formée simultanément à l'acétone sont du même ordre de grandeur quoique plus faibles ; ceci est cohérent avec une oxydation de cette espèce intermédiaire par l'ozone (dans nos conditions expérimentales, les radicaux hydroxyyles sont piégés par CO en large excès) pour former partiellement de l'acétone.



**Figure 9 : Mécanisme proposé de formation du 2-méthyl-1-propène par ozonolyse du tM2P**

La méthode analytique développée ne permet cependant pas la quantification des COV les plus légers comme les aldéhydes légers ou d'éventuels alcènes présentant un nombre de carbones inférieur à 3 (si le mécanisme proposé en Figure 9 se confirme pour d'autres espèces) ; en revanche, les produits plus lourds pourront être identifiés et quantifiés, et les rapports de branchement de ces voies calculés. On note également que pour deux des diméthyl-hexènes les deux voies réactionnelles conduiront aux mêmes produits stables. Dans la mesure où l'utilisation de prélèvements avec analyse différée ne permettrait pas de stopper la cinétique de la réaction, d'autres méthodes en ligne sont envisagées pour quantifier l'ensemble des produits formés, telles que la spectrométrie de masse par attachement d'ions (*Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry*, PTR-MS ; ou *Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry*, SIFT-MS).

Tableau 5 : Alcènes méthylés étudiés : coefficients de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), substituants et produits d'ozonolyse attendus

Composé et structure	R1	R2	R3	R4	Produit stable voie (a)	Intermédiaire Criegee voie (a)	Produit stable voie (b)	Intermédiaire Criegee voie (b)
4M1P 	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	HCHO formaldéhyde	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O})$ 3-méthyl-1-butanol	$\text{HC}^*(\text{H})(\text{OO}^*)$
$k(4M1P) = (8,23 \pm 0,50) \times 10^{-18}$ 2M2P 	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ acétone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})$ propanal	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*(\text{OO}^*)$
$k(2M2P) = (4,54 \pm 0,96) \times 10^{-16}$ tM1P 	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	H	H	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 4,4-diméthyl-2-pentanone	$\text{HC}^*(\text{OO}^*)$	HCHO formaldéhyde	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)\text{CH}_3$
$k(tM1P) = (1,48 \pm 0,11) \times 10^{-17}$ tM2P 	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{O})$ 2,2-diméthyl-propanal	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^*(\text{OO}^*)$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ acétone	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}^*(\text{H})(\text{OO}^*)$
$k(tM2P) = (1,25 \pm 0,10) \times 10^{-16}$ 22dM3Hex 	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{O})$ 2,2-diméthyl-propanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})$ propanal	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}^*(\text{H})(\text{OO}^*)$
23dM3Hex 	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 2-butanone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 2-butanone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*(\text{OO}^*)\text{CH}_3$
25dM3Hex 	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})$ 2-méthyl-propanal	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}^*(\text{H})(\text{OO}^*)$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})$ 2-méthyl-propanal	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}^*(\text{H})(\text{OO}^*)$

4M1P : 4-méthyl-1-pentène ; 2M2P : 2-méthyl-2-pentène ; tM1P : 2,4,4-triméthyl-1-pentène ; tM2P : 2,4,4-triméthyl-2-pentène ; 22dM3Hex : trans-2,2-diméthyl-3-hexène ; 23dM3Hex : trans-2,3-diméthyl-3-hexène ; 25dM3Hex : trans-2,5-diméthyl-3-hexène

Ce travail a fait l'objet d'une publication (sous presse) [A22], présentée en annexe 3, et de plusieurs communications [B14, C4-C5, C9, C11, C13]. Plusieurs communications ont déjà été réalisées concernant les autres alcènes méthylés [B17, B20, C16].

### 3) Formation d'AOS lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

L' $\alpha$ -pinène ( $C_{10}H_{16}$ ) est un monoterpène bicyclique émis principalement dans l'atmosphère par des sources biogéniques (quelques sources anthropiques existent, principalement en air intérieur où il peut être utilisé comme solvant, agent parfumant, etc.), à raison de  $\sim 130$  TgC an<sup>-1</sup> soit beaucoup moins que l'isoprène par exemple (estimation de  $\sim 580$  TgC an<sup>-1</sup>), mais sa capacité à former des aérosols organiques secondaires est bien plus forte ( $\sim 35$  % contre  $\sim 0,2$ % pour l'isoprène) [Guenther et al. (1995) ; Kanakidou et al. (2005) ; Luo et Yu (2010)]. Les nombreux travaux déjà publiés sur l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en font une molécule modèle pour l'étude de la formation des AOS. Des expériences préliminaires ont donc été menées à la fin de la thèse de Marius Duncianu pour mieux caractériser la granulométrie des AOS formés lors de l'ozonolyse de ce composé et l'évolution temporelle de leur composition chimique moyenne pour des temps de réactions courts (typiquement < 5 minutes). On a pu mettre en évidence l'intérêt d'un piègeur de radicaux OH (CO ou cyclohexane) pour limiter la chimie secondaire, mais avec des artéfacts importants pour le CO qui génère en présence d'ozone des particules très fines dans le réacteur.

La formation d'AOS lors de la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène a été investiguée à l'aide d'un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*, permettant de déterminer la distribution en taille des particules selon leur diamètre de mobilité électrique,  $D_m$ , sélectionné par un DMA – *Differential Mobility Analyzer*) et d'un *High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer* (HR-ToF-AMS, dénommé AMS ci-après) qui renseigne à la fois sur la granulométrie (en fonction du diamètre aérodynamique sous pression réduite,  $D_{va}$ ) et sur la composition chimique moyenne des particules. Les particules ont été prélevées dans le réacteur de manière quasi-isocinétique via le tube de prélèvement central.

La comparaison des mesures granulométriques effectuées par les deux instruments (Figure 10) pour des temps de réaction différents et sur l'intervalle de taille correspondant à l'efficacité de transmission maximale des deux instruments a permis d'établir la relation entre le diamètre mesuré par l'AMS ( $D_{va}$ ) et celui mesuré par le SMPS ( $D_m$ ) pour les concentrations maximales du mode observé. Ces deux grandeurs sont liées via la formule [Jayne et al. (2000)] :

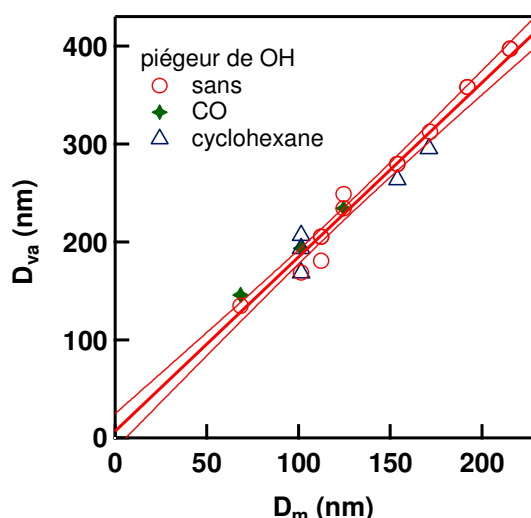
$$D_{va} = D_m \times \rho \times S$$

où  $\rho$  : masse volumique de la particule ;

$S$  : facteur de forme dynamique (pour une sphère,  $S = 1$ ).

On a observé une corrélation linéaire, ce qui semble indiquer que pour ces temps de réaction, la forme comme la masse volumique des particules varie peu. La pente obtenue ( $1,78 \pm 0,07$  ;  $r^2 = 0,98$ ) est égale au produit de la masse volumique de la particule par le facteur de forme  $S$ . La conversion de  $D_m$  en  $D_{va}$  (en multipliant les concentrations massiques déterminées par le SMPS par le coefficient directeur précédemment obtenu, puisque ces valeurs sont calculées

par le logiciel en faisant l'hypothèse de particules sphériques de densité égale à 1) permet d'observer également un bon accord en termes de concentrations en particules.



**Figure 10 : Comparaison des diamètres aérodynamique ( $D_{va}$ , AMS) et de mobilité électrique ( $D_m$ , SMPS) correspondant aux concentrations maximales des particules générées par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en l'absence de piégeur pour l'ensemble des données aux différents temps de réaction.**

Les incertitudes correspondent à l'intervalle de confiance à 95%. Les données avec piégeur ont été ajoutées pour comparaison.

La détermination des ratios élémentaires O/C et H/C à partir des données haute résolution de l'AMS (qui s'avèrent stables avec le temps de réaction) permet par ailleurs de calculer la masse volumique des AOS formés ( $\rho_{org}$ ) à partir d'une relation empirique validée pour des valeurs comprises entre 0,75 et 1,90 g cm<sup>-3</sup> [Kuwata et al. (2012)] :

$$\rho_{org} = 1000 \times \frac{12 + 1 \times H/C + 16 \times O/C}{7,0 + 5,0 \times H/C + 4,15 \times O/C}$$

A partir de la pente déterminée plus haut, on peut donc en déduire la valeur du facteur de forme (Tableau 6). Celle-ci est proche de 1,5 avec ou sans piégeur de OH, et assez éloignée des valeurs de la littérature ; ceci pourrait être expliqué par les processus d'écoulement favorisant la coagulation des particules dans une direction privilégiée, contrairement aux expériences en chambre de simulation atmosphérique. En revanche, les valeurs de masse volumique des AOS formés sont en excellent accord avec les études précédentes.

**Tableau 6 : Masse volumique des particules formées dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène**

Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	Facteur de forme	Référence
1,211 ± 0,007 <sup>a</sup>	1,48	Duncianu (2012)
1,233 ± 0,075 <sup>b</sup>	1,45	
1,214 ± 0,017 <sup>c</sup>	1,47	
1,19	1	Bahreini et al. (2005)
1,198 ± 0,004 <sup>a</sup>	1	Zelenyuk et al. (2008)
1,21 ± 0,02 <sup>d</sup>	1	Yu et al. (2008)
1,213 ± 0,003 <sup>c</sup>	1	Zelenyuk et al. (2008)
1,24 <sup>b</sup>	-	Malloy et al. (2009)
1,29 - 1,32 <sup>d</sup>	1	Alfarra et al. (2006)

<sup>a</sup> sans piègeur de OH ; <sup>b</sup> avec CO ; <sup>c</sup> avec cyclohexane ; <sup>d</sup> photo-oxydation en présence de NO<sub>x</sub>

D'autres informations d'intérêt ont également pu être suivies à l'aide de l'AMS, notamment la composition des particules formées (quasi exclusivement organiques), leur taille moyenne (évoluant peu pour des temps de réaction variant de 2 à 5 min environ, impliquant que le processus de nucléation a lieu en un temps plus court), leur nombre (croissant avec l'augmentation du temps de réaction, ce qui se traduit également par une augmentation de la plupart des ratios m/z des spectres de masse moyens avec le temps de réaction).

Le mode haute résolution de l'AMS a permis de discriminer le type de fragment observé sur des masses spécifiques. Les fragments oxydés (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O et C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) représentent plus de la moitié de la masse d'AOS formée, les fragments C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> étant également identifiés en quantité importante (et pouvant de plus être des fragments de molécules oxydées).

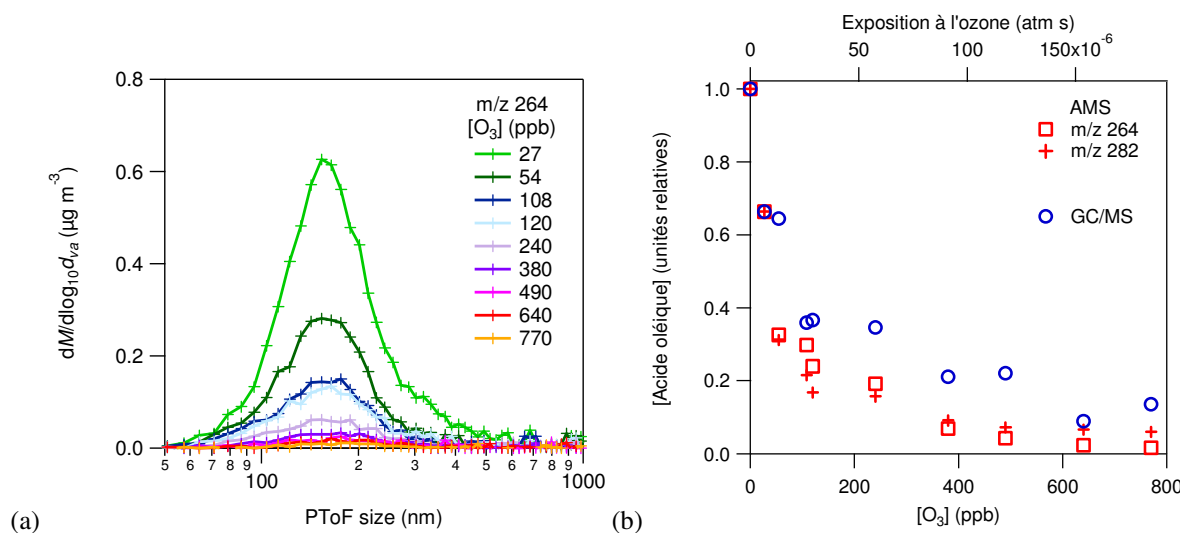
Les travaux (prochainement présentés [B23]) se poursuivent sur cette problématique, notamment avec la thèse de Tristan Braure débutée à l'automne 2011, dirigée par Patrice Coddeville et Yuri Bedjanian (ICARE, CNRS Orléans) et que je co-encadre avec Alexandre Tomas. Celle-ci porte sur l'étude de la cinétique et des mécanismes de réaction de composés formant des AOS. Une description plus détaillée des travaux envisagés sera fournie dans les perspectives à la fin de ce mémoire.

#### 4) Ozonolyse de l'acide oléique

Ces expériences ont été menées en collaboration avec l'équipe de Denis Petitprez au PC2A, dans le cadre de la thèse de Maxence Mendez, et avec l'aide de Vincent Crenn. L'équipe du PC2A travaille avec un réacteur à écoulement relativement similaire au nôtre et étudie les réactions hétérogènes entre des particules organiques (dans ce cas, l'acide oléique ou acide cis-9-octadécénoïque) et des oxydants atmosphériques tels l'ozone [Zahardis et Petrucci (2007)]. Leur objectif a notamment été d'estimer le coefficient de capture et de déterminer la composition de la phase organique au cours de la cinétique pour mieux modéliser à la fois le vieillissement des aérosols organiques mais aussi leur potentiel comme source de composés organiques volatils secondaires. Le réacteur est équipé d'un SMPS et d'un analyseur d'ozone, et une méthode de prélèvement (i) sur cartouches pour suivre l'évolution de la phase gazeuse

et (ii) sur filtre suivi d'une dérivation des composés carbonylés, avec analyse par TD/GC/FID-MS est développée. Le temps de contact entre les réactifs est varié non pas en modifiant la distance de réaction mais en modifiant le débit total dans le réacteur. Pour un débit donné, l'avancement de la réaction peut également être modifié en générant plus ou moins d'ozone à l'aide de lampes UV.

L'AMS de l'EMD a été couplé au réacteur lors d'une campagne de 2 semaines en novembre 2011 au cours de laquelle la réaction d'ozonolyse de l'acide oléique a été suivie sous différentes conditions expérimentales. Les résultats préliminaires présentés ici (Figure 11) montrent d'une part que l'acide oléique (représenté par les ratios  $m/z$  282 et 264) est consommé lors de la réaction mais que la taille des particules augmente en présence d'ozone (ce qui est cohérent avec une adsorption de produits de réaction à la surface des particules d'acide oléique), et d'autre part le bon accord entre les concentrations d'acide oléique suivies par AMS et par TD/GC/FID-MS dans les mêmes conditions expérimentales.



**Figure 11 : Réaction acide oléique + ozone : (a) Distribution granulométrique en masse des particules d'acide oléique ( $m/z$  264) pour différentes concentrations d'ozone ; (b) Comparaison entre mesures AMS et GC/FID-MS pour le suivi de la décroissance d'acide oléique au cours de la réaction d'ozonolyse**

Les données expérimentales – encore en cours d'exploitation – ont été partiellement présentées lors d'une conférence nationale [C19]. Une publication de M. Mendez et l'équipe du PC2A devrait inclure ces travaux.

## **Activités de recherche : caractérisation chimique de la matière organique particulaire (MOP) dans l'atmosphère**

---

De nombreuses familles chimiques ont d'ores et déjà été identifiées dans la phase particulaire mais il reste cependant une large fraction inconnue, se traduisant par des difficultés à boucler le bilan massique de la composition chimique de l'aérosol [Kanakidou et al. (2005) ; Sillanpää et al. (2006) ; Putaud et al. (2010)]. Trois causes possibles ont été identifiées pour expliquer ces sous-estimations : (i) des artefacts de mesure (que ce soit durant le prélèvement ou l'analyse ; les premiers seront expliqués plus en détail dans la section suivante) ; (ii) une sous-estimation de la teneur en eau des particules ; (iii) des incertitudes liées à la composition de la fraction organique de l'aérosol, et en particulier la nature et la proportion des atomes liés au carbone organique (OC). Il est en effet parfois peu aisé de développer des méthodes analytiques pour des espèces thermolabiles ou de masses moléculaires élevées.

Mon activité dans cette thématique a d'abord consisté en un travail de développement analytique permettant de quantifier des espèces semi-volatiles ou non volatiles présentes dans la MOP et collectées sur filtres. Une étude portant sur les artefacts négatifs liés à ce type de prélèvement a également été conduite avec le développement d'un dispositif simulant un prélèvement bas-débit. Enfin, l'acquisition par le Département d'instruments permettant de mesurer la composition chimique de l'aérosol à haute résolution temporelle a permis de coupler les deux approches lors de plusieurs campagnes de terrain.

### **A / Développement de méthodes analytiques pour la quantification d'espèces organiques présentes dans les particules fines atmosphériques**

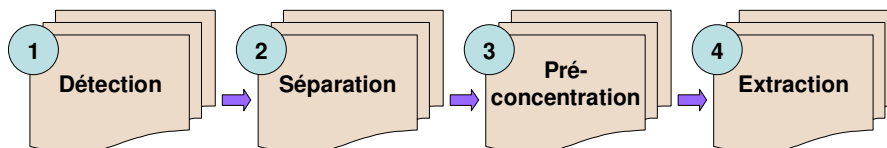
Le développement de nouvelles méthodes analytiques a été l'objet de la thèse de Giovanni Mirivel (2006-2009) [Mirivel (2009)] et s'est inscrit dans les projets IRENI. Nous nous sommes intéressés à certaines familles de composés présents dans la matière organique particulaire :

- ▶ des acides monocarboxyliques (MCA, de  $C_{12}$  à  $C_{28}$  plus l'acide benzoïque) et dicarboxyliques (DCA, de  $C_4$  à  $C_{12}$  plus les acides phtalique et isophtalique), naturellement abondants dans l'atmosphère et également formés par des processus anthropiques ou par oxydation photochimique en phase homogène ou hétérogène. Leur caractère polaire et leur solubilité importante dans l'eau sont susceptibles de modifier les propriétés hygroscopiques des aérosols [Saxena et al. (1995)] ;
- ▶ des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) émis par les processus de combustion qu'ils soient naturels ou anthropiques, et connus pour leur toxicité [Ravindra et al. (2008)] ;
- ▶ des dérivés nitrés (NHAP) et oxygénés (OHAP) de ces dernières molécules pouvant être émis directement lors de la combustion ou lors de processus d'oxydation

atmosphérique des HAP primaires et qui présentent une toxicité supérieure [Durant et al. (1996)].

Les prélèvements ont été réalisés avec un préleveur à bas débit (à  $10 \text{ L min}^{-1}$ ) (Partisol Speciation 2300, Rupprecht & Pataschnick CO., Inc) permettant d'échantillonner séquentiellement sur 12 voies de prélèvement (et simultanément sur 4 voies au maximum). Chaque voie est équipée d'une cartouche de prélèvement munie d'un impacteur  $\text{PM}_{2,5}$  et d'un ou plusieurs porte-filtres. Un dénudeur peut également être installé en amont du filtre. L'intérêt de ce type de préleveur est de pouvoir dans ce cas vérifier l'homogénéité des prélèvements pour un même type d'analyses ou de disposer de plusieurs filtres similaires pour l'analyse de différentes familles chimiques présentes dans la matière organique particulaire (MOP). L'inconvénient est la faible quantité de matière collectée qui nécessite des méthodes analytiques avec de faibles limites de détection ou des temps d'échantillonnage plus longs.

Les méthodes présentées ici ont été développées pour des prélèvements sur filtres de quartz, qui présentent l'avantage de pouvoir être calcinés pour se débarrasser des impuretés organiques. De manière générale, les filtres sont ensuite extraits par fluide pressurisé, et les extraits éventuellement pré-concentrés puis analysés par des méthodes spécifiques. La stratégie de développement analytique s'est appuyée sur un processus multi-étapes schématisé en Figure 12. L'optimisation de chaque étape du processus analytique a été faite de manière à minimiser les seuils de détection, à maximiser la résolution chromatographique au niveau de la séparation, et à trouver le meilleur compromis pour l'ensemble des composés en ce qui concerne les paramètres d'extraction.



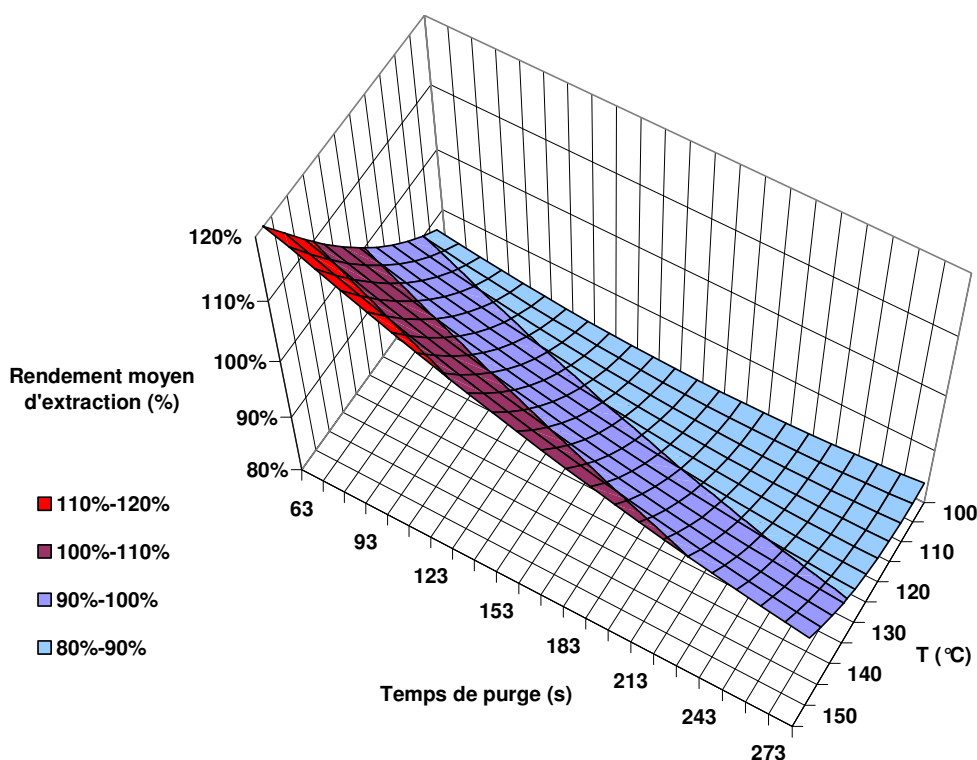
**Figure 12 : Etapes d'optimisation du processus analytique pour la caractérisation de familles chimiques présentes dans la matière organique particulaire**

Les pertes en composés ont été évaluées de manière globale pour chaque procédure analytique en comparant les concentrations obtenues à celles attendues, soit à partir de matériaux de référence quand ceux-ci étaient disponibles pour les molécules étudiées, soit à partir de filtres dopés avec des concentrations connues.

Deux techniques analytiques ont été utilisées : la chromatographie liquide à haute performance couplée à la détection UV et par fluorimétrie (HPLC/UV/FL) pour les HAP ; et la chromatographie liquide à ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol (UPLC/ToF-MS) pour les dérivés nitrés et oxygénés des HAP et les acides carboxyliques. La réduction des temps d'analyse rendue possible par l'utilisation de l'UPLC a représenté un avantage important par rapport à la chromatographie liquide conventionnelle et à la chromatographie en phase gazeuse. Les éventuels effets de matrice et de compétition à l'ionisation ont été étudiés à la fois sur des mélanges de référence et sur des échantillons réels, et ne concernaient qu'une faible part des analytes étudiés.



De plus, le gain de temps ainsi que l'économie de solvant ont été accentués par l'utilisation d'un système d'extraction automatisé (ASE) apportant de bons rendements de récupération. Nous avons pu montrer qu'une démarche basée sur l'utilisation des plans d'expériences [Goupy et Creighton (2006)] était un outil utile à l'optimisation des différents paramètres de l'ASE et ainsi pu obtenir de meilleurs rendements d'extraction : dans un premier temps, l'utilisation des plans factoriels fractionnaires a permis de classer les paramètres et leurs interactions d'ordre 2 par ordre d'importance en réalisant un minimum d'expériences, l'utilisation d'outils statistiques appropriés, comme l'analyse de la variance, apportant des informations sur le degré de confiance à accorder aux résultats ; dans un second temps, seuls les paramètres ou interactions influents ont été investigués grâce aux plans pour surface de réponse qui ont permis de modéliser les phénomènes étudiés (par exemple, Figure 13).



**Figure 13 : Surface de réponse du rendement moyen d'extraction des HAP étudiés – Effet combiné de la température d'extraction et du temps de purge**

La validation de ces méthodes a mis en évidence une précision analytique des mesures, des domaines de linéarité et des limites de détection suffisamment satisfaisants pour des mesures quantitatives de la plupart de ces espèces dans la matière organique particulaire. Ces méthodes apparaissent de plus comme assez sélectives pour analyser directement les extraits atmosphériques ; ainsi, contrairement à la plupart des études antérieures, le traitement de l'échantillon n'a pas nécessité d'étapes de dérivation ni de purification.

Un nombre conséquent d'échantillons d'origines diverses (particules NIST, suies de kérosène simulé, particules prélevées sur le site de Douai) a enfin été analysé pour valider les protocoles développés. Les résultats obtenus sur les matériaux de référence montrent que les méthodes analytiques proposées fournissent des résultats globalement cohérents avec les données déjà présentes dans la littérature.

Ces travaux ont été valorisés par trois publications [A15 – présentée en annexe 4, A17, A19] ; et une dernière a été soumise récemment [A24]. Les résultats ont également été présentés lors de plusieurs conférences [B8, B11, C2].

## B / Détermination des artéfacts négatifs de prélèvement par l'étude en milieu contrôlé du vieillissement de particules fines - Application aux HAP

Dans la suite logique du développement de méthodes analytiques évoqué précédemment, les travaux se sont poursuivis avec une étude en laboratoire de l'influence des conditions expérimentales sur le prélèvement en phase particulaire des molécules étudiées. Le prélèvement de la phase particulaire organique, mélange complexe de composés aux propriétés thermodynamiques et photochimiques variées et plus ou moins volatils, interfère en effet largement avec la phase gazeuse environnante. Les erreurs d'échantillonnage liées aux interactions des composés organiques semi-volatils et volatils avec le substrat du filtre sont causées par :

- (i) la volatilisation des composés fixés sur les particules pendant et/ou après le prélèvement : la modification de la répartition gaz/particules entraîne une sous-estimation des concentrations (artéfacts négatifs) ;
- (ii) l'adsorption de composés organiques présents en phase gazeuse sur le filtre ou sur la matière particulaire déjà collectée pendant et/ou après le prélèvement (artéfacts positifs) ;
- (iii) les réactions hétérogènes qui peuvent avoir lieu entre la matière collectée et différentes espèces gazeuses oxydantes à la surface du filtre (artéfacts positifs ou négatifs selon que l'analyte visé est un produit ou un réactif de la réaction).

La composition chimique peut donc se modifier sensiblement au cours de l'échantillonnage et la spéciation de la matière organique particulaire en être affectée (Figure 14).

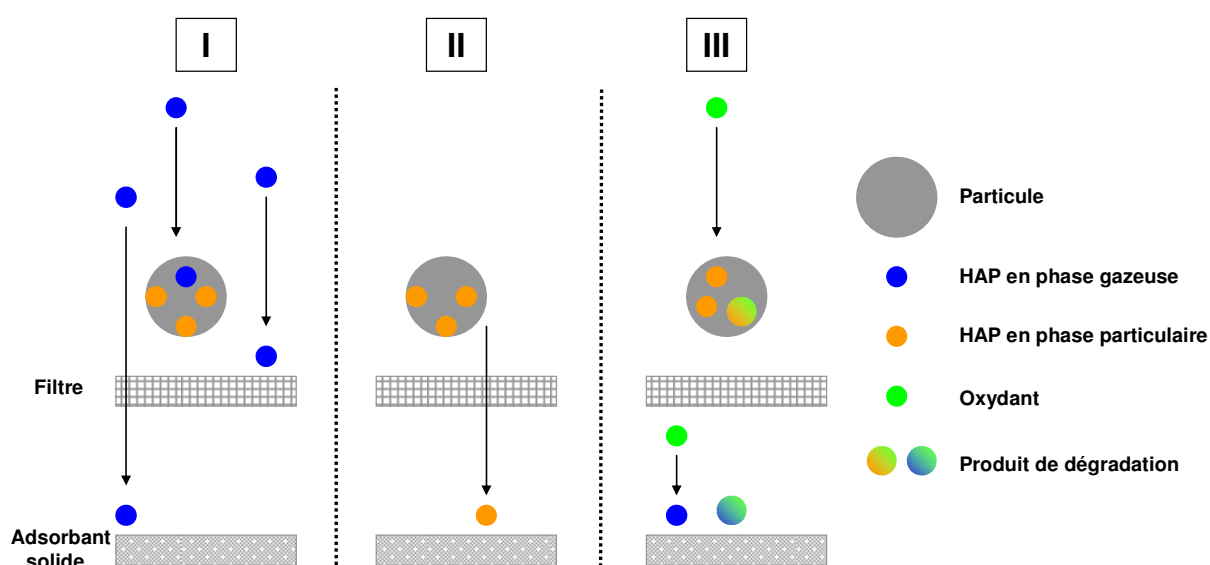
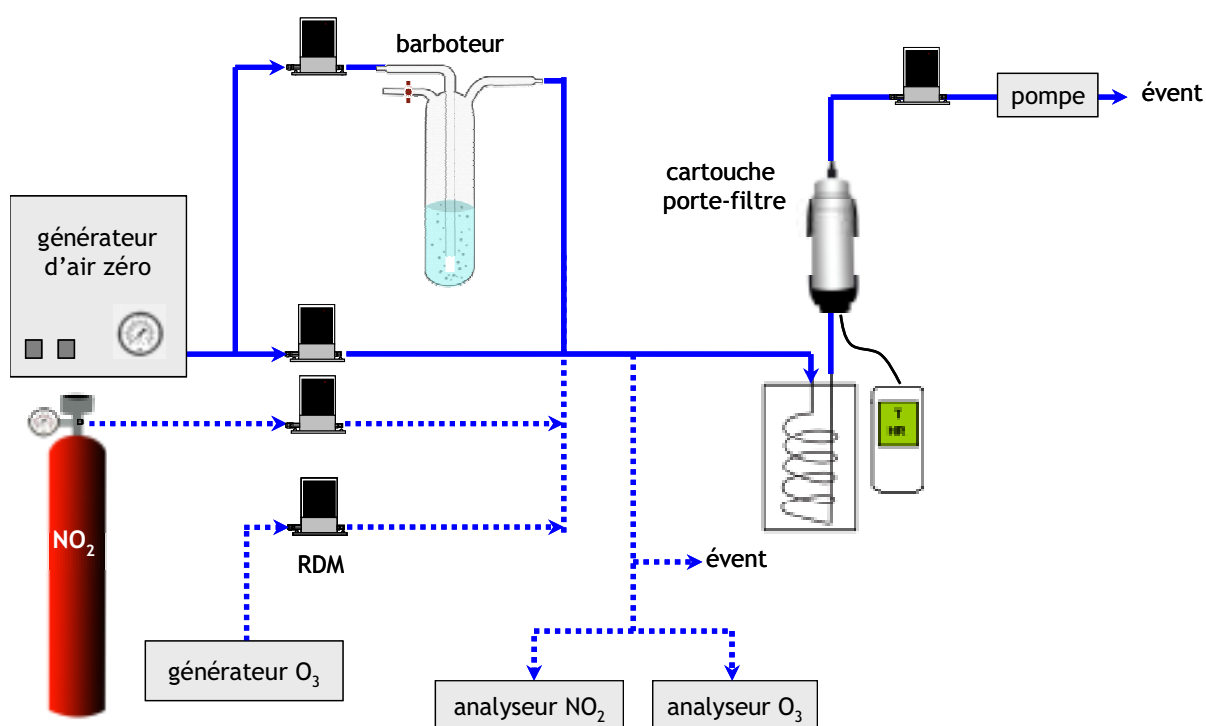


Figure 14 : Nature des artéfacts de prélèvement susceptibles d'influencer la mesure de la fraction organique particulaire (Mirivel (2009), d'après Goriaux et al. (2006))

I : adsorption de composés gazeux, II : volatilisation de composés associés à la phase particulaire, III : réactivité

L'étude de l'évolution de la phase organique particulaire lors de l'étape de prélèvement s'est appuyée sur les échantillons réels collectés pendant 24 h par un préleveur bas débit permettant de récupérer un lot homogène de 12 filtres. Ceux-ci ont été par la suite vieilliss jusqu'à 24 h supplémentaires sous atmosphère simulée au laboratoire.

Les artéfacts négatifs – désorption et réactivité potentielle avec  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  – de HAP adsorbés sur des particules réelles ont été étudiés à l'aide d'un dispositif de vieillissement que nous avons développé au laboratoire (Figure 15). Celui-ci, composé d'une cartouche de prélèvement par filtration identique à celles utilisées sur le terrain, permet d'exposer un filtre préalablement échantillonné à des conditions environnementales (température, humidité relative et concentration en polluant(s) du flux gazeux) contrôlées pendant un temps d'exposition donné.



**Figure 15 : Schéma de principe du dispositif expérimental de vieillissement de l'aérosol en milieu contrôlé**

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la température et de l'humidité relative sur la désorption de HAP avec des effets différents selon la volatilité des HAP étudiés. Dans les conditions de température ( $10 - 40^\circ\text{C}$ ) et d'humidité relative ( $< 5\% - 70\%$ ) utilisées dans ces travaux, les HAP non volatils ne subissent aucune perte contrairement aux HAP plus volatils pour lesquels les pertes sont variables et d'autant plus favorisées que ces deux paramètres prennent des valeurs élevées. Un effet de plateau a été mis en évidence, semblant indiquer que seule une fraction des HAP, présents en surface des particules, subit la désorption.

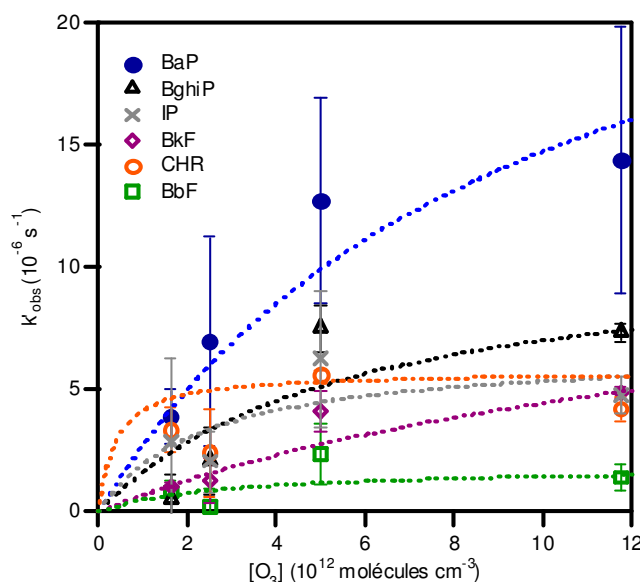
Concernant la réactivité des HAP particulaires avec le dioxyde d'azote, les pertes étaient négligeables pour la concentration étudiée (50 ppb). Au contraire, des pertes significatives ont été mesurées avec l'ozone dès 30 ppb pour les HAP les plus réactifs, et cette réactivité a été investiguée plus en détail sur une gamme de concentrations plus large (65-470 ppb) afin

d'estimer le mécanisme d'adsorption. Pour des réactions bimoléculaires, on distingue généralement deux types de mécanisme : (i) le mécanisme d'Eley-Rideal impliquant l'adsorption d'une molécule et la réaction de la seconde directement à partir de la phase gazeuse ; (ii) le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood dans lequel les deux espèces s'adsorbent en surface avant de réagir entre elles.

En excès d'ozone (cas de notre étude) et en considérant le premier mécanisme, on peut relier la concentration en HAP adsorbé (entre le temps initial – filtre non exposé,  $[HAP]_{ads,0}$  – et le temps  $t$  – après exposition,  $[HAP]_{ads,t}$ ) au coefficient de vitesse de pseudo premier ordre ( $k'_{obs}$ ) et à la concentration d'ozone dans la phase gazeuse par les relations suivantes :

$$\frac{1}{t} \times \ln \left( \frac{[HAP]_{ads,0}}{[HAP]_{ads,t}} \right) = k'_{obs} \quad \text{et} \quad k'_{obs} = k_{O_3} \times [O_3]_g$$

On n'observe cependant pas de relation linéaire entre  $k'_{obs}$  et la concentration en ozone dans la phase gazeuse, ce qui exclut le mécanisme de réaction bimoléculaire direct dans nos conditions (Figure 16).



**Figure 16 : Coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre ( $s^{-1}$ ) à 288 K pour 6 HAP adsorbés sur des particules réelles en fonction de la concentration en ozone (molécules  $cm^{-3}$ ) ( $n = 4$  ; incertitude :  $\pm 1\sigma$ )**

CHR : chrysène ; BbF : benzo(b)fluoranthène ; BkF : benzo(k)fluoranthène ; BaP : benzo(a)pyrène ; BghiP : benzo(ghi)pérylène ; IP : indéno(123-cd)pyrène

Dans ce cas, les coefficients de vitesse de pseudo-1<sup>er</sup> ordre suivent le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans lequel les sites d'adsorption des espèces gazeuses à la surface sont limités, ce qui entraîne un phénomène de saturation et une cinétique indépendante de la concentration en polluant dans la phase gazeuse. On peut dans ce cas écrire l'expression suivante, permettant de déterminer pour chaque HAP la constante d'équilibre gaz/surface de l'ozone ( $K_{O_3}$ ) et la valeur maximale du coefficient  $k'_{max}$  :

$$k'_{obs} = \frac{k'_{max} K_{O_3} [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g}$$

**Tableau 7 : Temps de vie des HAP par rapport à O<sub>3</sub> sous différentes conditions**

Substrat	HAP							Référence
	[O <sub>3</sub> ] (ppb)	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	
particules réelles urbaines	65	3 j	14 j	11 j	3 j	24 j	4 j	ce travail
particules minérales	50				21 min			Alebic-Juretic et al. (1990)
particules minérales	25				3 h			Perraudin et al. (2007)
particules carbonées	30				3 min <sup>a</sup>			Pöschl et al. (2001)
					12 min <sup>c</sup>			
					30 min <sup>d</sup>			
particules carbonées	25				4,5 h			Perraudin et al. (2007)
particules carbonées	50	2,4 min	2,9 min	3,7 min	2,5 min	3,5 min	2,5 min	Bedjanian et Nguyen (2010)
surface d'octanol	50				4 j			Kahan et al. (2006)
particules d'acide azélaïque	100				84 min <sup>a</sup>			Kwamena et al. (2004)
					28 min <sup>b</sup>			
plaques de silice fondue	200				4 min			Wu et al. (1984)

<sup>a</sup> HR ~ 0% ; <sup>b</sup> HR ~ 72% ; <sup>c</sup> HR ~ 25% ; <sup>d</sup> HR ~ 75%

CHR : chrysène ; BbF : benzo(b)fluoranthène ; BkF : benzo(k)fluoranthène ; BaP : benzo(a)pyrène ;

BghiP : benzo(ghi)pérylène ; IP : indéno(1,23-cd)pyrène

Les temps de vie de six HAP particuliers dans des conditions de prélèvement par filtration ont ainsi pu être déterminés pour des teneurs environnementales d’ozone (65 ppb) : ils peuvent atteindre plusieurs heures et sont beaucoup plus longs que ceux obtenus sur des particules modèles pour lesquelles les molécules de HAP sont généralement disponibles en surface des particules (Tableau 7). On peut remarquer l’influence de l’eau qui semble avoir tantôt un effet inhibiteur [Pöschl et al. (2001)], tantôt un effet catalyseur [Kwamena et al. (2004)] sur la réactivité du benzo(a)pyrène avec l’ozone, en fonction de la nature du substrat.

Ce travail a fait l’objet d’une publication dans une revue nationale [A21] – deux autres étant en préparation sur ces travaux [A25, A26] – et de plusieurs communications [B13, B14, C6, C7, C10].

## C / Caractérisation de particules fines dans l’atmosphère

Les travaux concernant la détermination de la composition chimique de la matière organique particulaire dans l’atmosphère ont débuté lors de la thèse de Giovanni Mirivel (2006-2009), afin de valider les méthodes analytiques développées pour l’étude des particules fines, et se sont poursuivis avec la thèse de Vincent Crenn (en cours, soutenance prévue fin 2012) lors de laquelle des méthodes d’analyse différée après collecte sur filtre et des méthodes d’analyse en ligne (notamment via un HR-ToF-AMS) ont été mises en place et comparées lors de campagnes de terrain. Les objectifs étaient multiples : (i) quantifier certaines familles chimiques présentes en phase particulaire ; (ii) examiner les variations temporelles (journalières, saisonnières) et liées au type de sites (urbain de fond, urbano-industriel) ; (iii) identifier les sources principales des particules prélevées. Le tableau ci-après présente les différentes campagnes menées avec leurs caractéristiques.

**Tableau 8 : Caractéristiques des campagnes de mesures de la matière organique particulaire**

Site récepteur	Typologie	Saison	Mesures	Fréquence temporelle
Douai	urbain de fond	hiver 2010-2011	PM <sub>2,5</sub> : HAP, MCA, DCA, EC/OC NR-PM <sub>1</sub>	24h moyennées sur 3 jours 4 min
		été 2011	PM <sub>2,5</sub> : HAP, MCA, DCA, EC/OC BC NR-PM <sub>1</sub>	24h moyennées sur 3 jours 10 min 4 min
Grande-Synthe (banlieue dunkerquoise)	urbano-industriel	hiver 2012	PM <sub>2,5</sub> : HAP, MCA, DCA, EC/OC BC NR-PM <sub>1</sub>	24h moyennées sur 3 jours 10 min 4 min
		été 2011	PM <sub>2,5</sub> : HAP, MCA, DCA, EC/OC BC NR-PM <sub>1</sub>	24h moyennées sur 3 jours 10 min 4 min

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ; MCA : acides monocarboxyliques ; DCA : acides dicarboxyliques ; EC : carbone élémentaire ; OC : carbone organique ; BC : Black Carbon ; NR-PM<sub>1</sub> : aérosols submicroniques non réfractaires

La composition chimique moyenne déterminée à l'aide des données AMS met en évidence des contributions relativement similaires d'un site à l'autre en hiver, tandis que la différence est plus contrastée entre les deux saisons pour le site urbano-industriel de Grande-Synthe (Figure 17). Les composés organiques constituent environ un tiers des particules submicroniques non réfractaires. Les parts relatives des espèces inorganiques sont plus variables et reflètent probablement l'influence des conversions gaz/particules (notamment NO<sub>x</sub>/nitrates particulaires) et des conditions météorologiques (site de Grande-Synthe sous influence marine).

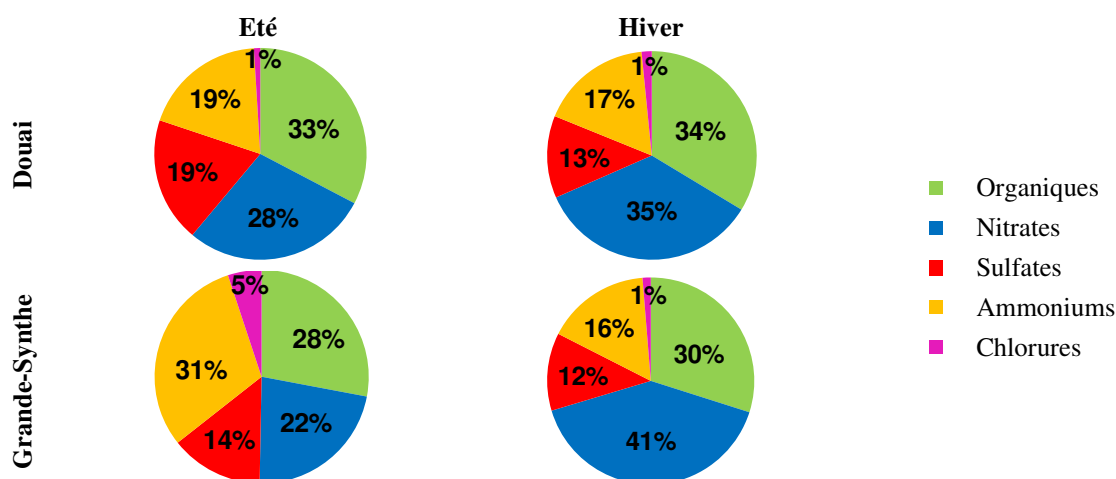


Figure 17 : Composition chimique moyenne des aérosols submicroniques non réfractaires (NR-PM<sub>1</sub>) collectés par AMS à Douai et Grande-Synthe en été et en hiver

Les analyses chimiques des filtres ont par ailleurs montré qu'il n'existe pas de variabilité saisonnière forte pour les acides carboxyliques, tandis que les HAP présentent des teneurs beaucoup plus élevées (d'un facteur 15 environ) entre été et hiver à Douai, ce qui s'explique par la nature de leurs deux sources principales en milieu urbain : le trafic automobile et le chauffage résidentiel. Les concentrations estivales entre les deux sites ne varient que d'un facteur 2. On a pu également suivre la dynamique temporelle des HAP à l'aide de l'AMS et comparer les deux méthodes de mesure qui présente une bonne corrélation (Figure 18). D'autres comparaisons intéressantes ont pu être effectuées, entre les mesures de carbone élémentaire (sur filtres) et celles de Black Carbon, ou entre les mesures de carbone organique (sur filtre) et celles de matière organique mesurée par AMS, qui ne sont pas présentées ici.

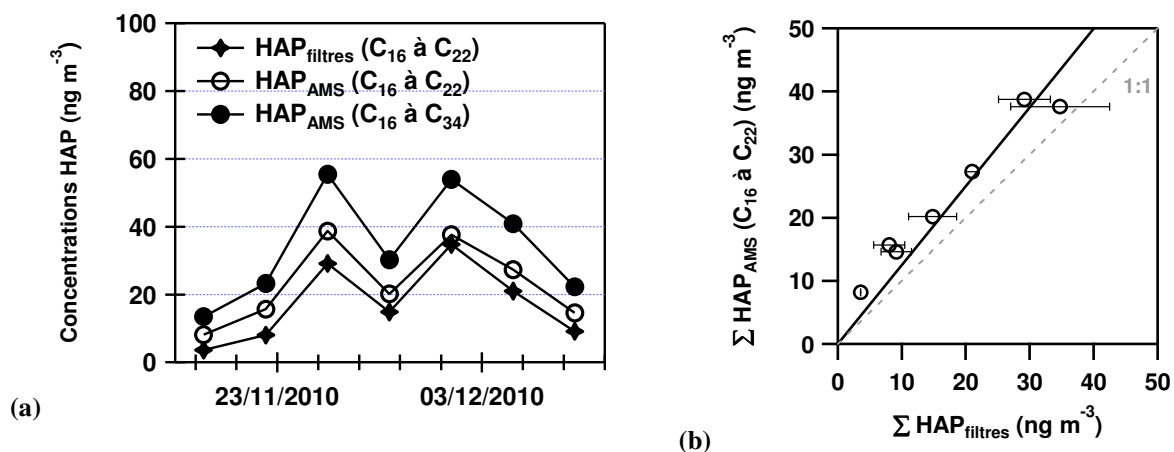


Figure 18 : Comparaison entre concentrations des HAP totaux collectés sur filtres et des HAP mesurés par AMS en mode basse résolution durant la campagne hivernale de Douai : (a) profil temporel ; (b) corrélation entre les deux types de mesures (pente :  $1,25 \pm 0,08$  ;  $r^2 = 0,97$ )

L'exploitation des données va se poursuivre avec l'utilisation d'un modèle sources-récepteur de type PMF (*Positive Matrix Factorization*, qui ne nécessite pas de connaissances a priori des sources d'influence) utilisant les ratios m/z des espèces organiques mesurées par l'AMS comme données d'entrée. Ce type de modèle permettra de mettre en évidence des associations entre m/z regroupées en différents facteurs. La contribution relative de chaque m/z dans chaque facteur, ainsi que d'éventuelles variables explicatives (telles les paramètres météorologiques) serviront à l'interprétation des facteurs identifiés en tant que signatures spécifiques d'un type d'aérosols organiques (hydrocarboné – HOA, oxygéné – OOA, issu de la combustion de biomasse – BBOA, etc.).

Enfin, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Denis Petitprez du PC2A, les données obtenues à haute résolution temporelle (AMS et aethalomètre) lors de ces différentes campagnes sont utilisées comme données de validation pour un modèle de chimie-transport des PM<sub>2,5</sub> à l'échelle régionale.

Trois articles sont d'ores et déjà en préparation sur ce travail [A27, A28, A29] qui a fait l'objet de plusieurs communications nationales et internationales [B16, B18, B19, B24, C15, C18, C20].



### A / Conclusions

Mon recrutement en 2006 découlait d'une volonté du Département Chimie & Environnement de l'Ecole des Mines de Douai de développer une thématique portant sur la matière organique particulaire, domaine jusqu'alors peu traité au Département puisque les mesures de terrain existantes portaient sur la métrologie et l'analyse de composés organiques volatils en phase gazeuse, ou de la fraction principalement inorganique (ions, métaux) de la phase particulaire. Par ailleurs, les études en laboratoire s'étaient concentrées sur la réactivité de composés en phase gazeuse, notamment des espèces radicalaires par des techniques spectroscopiques innovantes type CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*), et l'étude des processus de formation des aérosols organiques secondaires venait juste d'être initiée.

#### 1) Réactivité atmosphérique

Dans un premier temps, un **réacteur à écoulement laminaire** a été développé au laboratoire. Il permet l'étude de réactions d'ozonolyse à température ambiante et pression atmosphérique pour des temps de réaction courts et s'avère donc un dispositif très complémentaire aux chambres de simulation atmosphérique. Plusieurs techniques analytiques permettent de caractériser en temps réel ou en ligne les phases gazeuse (TD/GC/FID-MS, analyseur d'ozone) et particulaire (SMPS, HR-ToF-AMS).

Le dispositif expérimental a été validé par l'**étude de l'oxydation de pentènes méthylés** par l'ozone au cours de laquelle les coefficients de vitesse et les principaux produits de réaction ont été déterminés. Les temps réactionnels courts accessibles avec ce dispositif ont permis de mettre en évidence la formation d'un intermédiaire non oxydé possiblement issu du réarrangement d'un biradical Criegee présentant un hydrogène disponible sur le carbone en beta de la double liaison initiale, intermédiaire qui disparaît ensuite par réaction avec l'ozone dans le réacteur. Cette hypothèse est actuellement investiguée sur des alcènes ramifiés plus longs.

Enfin, des expériences préliminaires ont été menées sur la **formation d'aérosols organiques secondaires par ozonolyse de l'alpha-pinène**. Elles ont permis de montrer l'influence du piègeur de radicaux OH sur les mesures de rendement en aérosol formé, la distribution granulométrique observée ou la composition chimique moyenne de l'AOS. Des grandeurs intéressantes pour la modélisation de la formation d'AOS, telles que les rendements, masses volumiques ou états d'oxydation (via les ratios H/C et O/C du système) ont par ailleurs pu être déterminées.

## 2) *Caractérisation chimique de la matière organique particulaire dans l'atmosphère*

Concernant le **développement de méthodes analytiques** pour mieux caractériser certaines familles constituant la matière organique particulaire, plusieurs ont pu être développées et validées sur des échantillons réels. Les méthodes d'extraction ont été optimisées en utilisant la stratégie des plans d'expériences. L'analyse par spectrométrie de masse à haute résolution a permis une préparation minimale de l'échantillon, limitant les artéfacts et les pertes en composés. La séparation par chromatographie liquide à ultra-haute performance a permis quant à elle de s'approcher de la résolution chromatographique obtenue en GC/MS et de séparer de manière satisfaisante des composés de masse moléculaire importante.

En ce qui concerne l'**étude des artéfacts de prélèvement**, un dispositif expérimental permettant de reproduire un prélèvement bas débit avec conditions environnementales contrôlées a été mis en place au laboratoire. Les artéfacts négatifs de désorption et de réactivité avec l'ozone ont été investigués pour la famille des HAP. On a pu mettre en évidence un effet significatif de l'humidité relative (< 5 – 70%) et de la température (10 – 40°C), pour les HAP les plus volatils, avec un effet d'autant plus rapide que ces grandeurs prennent des valeurs élevées, mais également l'atteinte d'un plateau laissant supposer que seuls les HAP en surface subissent la désorption. Dans ces conditions environnementales, les HAP les moins volatils ne subissent aucune perte.

L'étude de la réactivité avec NO<sub>2</sub> a confirmé le principal mécanisme (primaire) de formation des nitro-HAP, aucun effet significatif n'étant observé pour des teneurs ambiantes (50 ppb). L'effet de l'ozone a pu être quantifié dès 30 ppb d'exposition pour les HAP les plus réactifs, et le mécanisme de réaction sur une matrice en filtres de quartz précisé (adsorption de l'ozone gazeux, suivie d'une réaction avec le HAP adsorbé). A partir des données obtenues, les temps de vie des HAP particuliers ont pu être calculés et s'avèrent plus longs qu'avec des particules modèles pour lesquelles les molécules sont généralement directement accessibles en surface.

Enfin, la **caractérisation des particules fines dans l'atmosphère** combinant analyse en ligne (via l'AMS) et analyses différées après prélèvement sur filtres, a montré la bonne complémentarité des méthodes mises en œuvre permettant d'obtenir des informations à la fois sur la dynamique temporelle et sur la spéciation de certaines familles de composés organiques. L'étape suivante d'exploitation des données consistera à appliquer à nos jeux de données l'approche sources-récepteur par utilisation d'un modèle PMF (*Positive Matrix Factorization*) qui ne nécessite pas a priori de connaissances sur les sources influentes. Les ratios m/z correspondant aux espèces organiques seront utilisés comme données d'entrée du modèle. L'analyse statistique des concentrations au niveau du site récepteur permet de mettre en évidence des associations inter-m/z regroupées en différents spectres de masse. La contribution relative de chaque m/z dans chaque spectre de masse, couplée à d'autres variables explicatives (concentrations en gaz polluants réglementés, données météorologiques) devraient permettre d'identifier les facteurs, classiquement classés pour les données AMS en différents types : HOA – *hydrocarbon-like organic aerosol* (primaire) ; OOA : *oxygenated organic aerosol* (secondaire) ; BBOA : *biomass burning organic aerosol* (combustion de biomasse), etc.

## B / Perspectives

Plusieurs projets de recherche sont en cours dans mes deux directions de recherche. D'autres perspectives sont également envisagées, en fonction du financement de projets actuellement soumis ou en cours de montage. Elles sont répertoriées ci-après selon la thématique.

### 1) *Réactivité atmosphérique*

L'étude de la **réactivité de composés formant des AOS par réaction avec O<sub>3</sub>** va se poursuivre dans le cadre de la thèse de Tristan Braure. Les espèces visées sont d'une part l'alpha-pinène et le limonène principalement issus de sources biogéniques, et d'autre part le catéchol, un aromatique formé dans les processus de combustion ou par dégradation atmosphérique par le radical OH du benzène, des phénols et des crésols [Olariu et al. (2002) ; Berndt et Boge (2003)]. Cette dernière étude fera l'objet du séjour d'un chercheur invité de l'université de Varsovie, Tomasz Gierczak, prévu cette année). Une collaboration a également été initiée avec l'ICARE (Y. Bedjanian, co-directeur de thèse de T. Braure) pour étendre l'étude **aux réactions avec le radical OH**, en utilisant un réacteur à écoulement à flux turbulent couplé à un spectromètre de masse, lors d'une série d'expériences planifiée fin 2013-début 2014.

Par ailleurs, une poursuite de la collaboration entamée avec le LPCA (ULCO, équipe de C. Cœur-Tourneur) est également en discussion : elle consisterait à coupler l'AMS à la chambre de simulation atmosphérique de 8 m<sup>3</sup> pour étudier des réactions d'ozonolyse de terpènes conduisant à la formation d'AOS sur des échelles de temps plus longues que celles observables avec le réacteur à écoulement.

Un projet ANR Blanc International avec la Roumanie a également été soumis, coordonné par Alexandre Tomas et l'équipe de l'université de Iasi, portant en partie sur **l'étude de la réactivité avec O<sub>3</sub> d'alcènes à longue chaîne et de composés biogéniques insaturés** dans deux systèmes complémentaires : le réacteur à écoulement développé à l'EMD et une chambre de simulation atmosphérique en cours de développement à Iasi. Ces études devraient permettre de valider le mécanisme réactionnel que nous avons proposé dans la thèse de Marius Duncianu, et de compléter les données cinétiques sur des composés plus lourds qui ont été peu ou pas étudiés.

Enfin, une autre voie possible de collaboration est envisagée au sein de l'équipe « Réactivité » avec Frédéric Thévenet et Paul Gravejat notamment (une ANR JCJC sur ce thème n'a pas été retenue cette année), qui consisterait à explorer **l'influence des particules minérales présentes dans l'atmosphère sur la réactivité**, notamment liée à la présence d'oxydes minéraux qui ont une activité photo-catalytique. Il serait prévu dans ce cas qu'un réacteur à écoulement à parois recouvertes soit développé au laboratoire, permettant de réaliser des études cinétiques et mécanistiques de réactions d'ozonolyse en présence et en absence de particules minérales, de rayonnement UV-visible ou d'oxydes d'azote, pour des COV biogéniques.

Ces différents projets pourraient s'intégrer dans le WP1 du Labex CaPPA récemment accepté, portant sur la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de composés biogéniques.

## *2) Caractérisation chimique de la matière organique particulaire dans l'atmosphère*

La stratégie de **développement analytique** mise en place dans le cadre de la thèse de Giovanni Mirivel peut être appliquée à d'autres familles chimiques d'intérêt pour l'étude de la matière organique particulaire. L'utilisation d'une technique de chromatographie liquide à ultra-haute performance, couplée à une ionisation douce et un spectromètre de masse haute résolution à temps de vol (UPLC/ToF-MS), permet d'envisager la quantification de composés lourds et polaires qui ont encore été peu étudiés en phase particulaire dans l'air ambiant, comme les acides alcénoïques précurseurs des acides alcanoloïques étudiés, des composés oxygénés multifonctionnels susceptibles de représenter un aérosol vieilli ou encore les amines formées par une multitude de sources soit de manière secondaire par condensation ou incorporation dans des gouttelettes, soit de manière primaire dans les combustions en présence de NH<sub>3</sub> ou de NO [Ge et al. (2011)]. Des essais préliminaires avec l'UPLC/ToF-MS avaient en effet pu être menés lors de la thèse de Marie Verrièle au Département pour des amines semi-volatiles (masses moléculaires supérieures à 100).

Un développement intéressant dans le contexte du projet EMIPAR serait également – en complément des mesures prévues de HAP émis par les chaudières industrielles utilisant la biomasse – celui d'une méthode s'intéressant aux traceurs de la combustion du bois (par exemple, le levoglucosan) qui conforterait notre analyse des sources lors des campagnes.

Même si ces méthodes s'avèrent lourdes à mettre en place et coûteuses sur le plan des analyses chimiques, la spéciation qu'elles permettent apporte des informations importantes nécessaires pour améliorer le bilan massique de la composition chimique des particules fines, avec pour objectifs une meilleure compréhension des processus de formation de la matière organique particulaire, l'amélioration des modèles de chimie atmosphérique ou encore la mise en évidence de nouveaux traceurs de sources.

**L'étude des artefacts de prélèvement** a été appliquée au cas des HAP, sur des matrices de particules urbaines et en s'intéressant aux artefacts négatifs. Plusieurs développements peuvent être envisagés :

- (i) Les artefacts pourraient être également déterminés pour différents types de particules afin d'estimer l'influence du substrat. On peut imaginer par exemple que des particules collectées sur des sites proches des sources d'émission pourraient présenter un seuil de désorption différent selon leur mode de formation.
- (ii) Tous les composés présents en phase particulaire sont susceptibles d'être sensibles aux artefacts lors de prélèvements par filtration. Un autre développement intéressant de ce travail serait donc d'appliquer la méthode d'étude mise au point pour d'autres composés, notamment ceux auxquels nous nous sommes intéressés tels que les acides carboxyliques, qui, s'ils seront vraisemblablement peu sensibles à la présence d'ozone puisque ne présentant pour la plupart pas d'insaturations, vont voir leur

pression de vapeur influencée par la température et pourront également être plus ou moins sensibles à la teneur en vapeur d'eau dans laquelle certains sont solubles.

- (iii) Le présent travail n'a investigué que les artéfacts négatifs, susceptibles d'entraîner une sous-estimation des concentrations atmosphériques. L'artéfact d'adsorption des HAP gazeux sur le filtre, dont la conséquence serait une surestimation des concentrations particulaires, pourrait être également étudié en ajoutant dans le flux d'air zéro un générateur de HAP gazeux.

En ce qui concerne la **caractérisation des particules fines**, différentes campagnes sont prévues dans le cadre de projets déjà financés. L'une a eu lieu très récemment (mai-juin 2012) dans le cadre du projet Nano-Indus portant sur la caractérisation des composés émis par le panache de l'industriel VMF (usine de ferro-manganèse) dans la zone industrialo-portuaire de Dunkerque. Elle a consisté à coupler des mesures de dynamique atmosphérique, de précurseurs gazeux et de prélèvements particulaires (en combinant méthodes en ligne et différée) pour déterminer l'impact de l'émetteur en champ proche (< 1 km), et sa contribution à la pollution relevée sur la zone dunkerquoise. Une thèse reprenant cette approche (dynamique atmosphérique, COV et particules à haute résolution temporelle) mais en tentant de l'élargir à la zone industrielle et urbaine environnante est envisagée en collaboration avec le LPCA (ULCO) à la rentrée prochaine, dans la continuité de la thèse de Vincent Crenn.

Par ailleurs, dans le cadre du projet EMIPAR, des prélèvements sur filtres seront mis en œuvre pour caractériser les teneurs en HAP des particules fines émises par des chaudières industrielles ou semi-industrielles, avec pour objectif d'optimiser les paramètres de combustion de biomasse afin de réduire les émissions particulaires.

La campagne estivale EMEP (juin-juillet 2012 ; une campagne hivernale étant envisagée au niveau européen en janvier 2013) visant notamment à mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les niveaux de fond en particules fines et la survenue d'épisodes de dépassement par l'identification des sources est en cours (coordination : Jean-Luc Jaffrezo). Ces campagnes ponctuelles complèteront des mesures réalisées en continu sur plusieurs sites européens et français, par installation de l'AMS, de préleveurs de COV précurseurs et d'espèces inorganiques gazeuses et particulaires sur un site rural de fond transfrontalier (Revin, Ardennes).

Nous envisageons également avec Esperanza Perdrix et Laurent Alleman de participer à des campagnes de prélèvement permettant, après caractérisation de composés toxiques dans les particules (notamment en ce qui nous concerne : métaux lourds, HAP, dérivés nitrés et oxygénés des HAP), l'évaluation de leur impact sur la santé, en collaboration avec des partenaires de Lille 2 (équipe de Guillaume Garçon ; AAP Cancer et Environnement – INCa/INSERM).

## Références

- Alebic-Juretic, A., et al. (1990). "Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier." Environmental Science & Technology **24**(1): 62-66.
- Alfarra, M. R., et al. (2006). "A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber." Atmospheric Chemistry and Physics **6**(12): 5279-5293.
- Andraos, J.M. Sayed (2007). "On the Use of "Green" Metrics in the Undergraduate Organic Chemistry Lecture and Lab To Assess the Mass Efficiency of Organic Reactions." Journal of Chemical Education **84**(6): 1004.
- Atkinson, R., et al. (2006). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II &ndash; gas phase reactions of organic species." Atmospheric Chemistry and Physics **6**(11): 3625-4055.
- Bahreini, R., et al. (2005). "Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer." Environmental Science & Technology **39**(15): 5674-5688.
- Bataille, X. (2007). "Une initiation à la chimie verte. La synthèse organique et le développement durable." Consulté en ligne le 24/11/2011, [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi\\_org/xb/Chimieverte.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/xb/Chimieverte.pdf).
- Bedjanian, Y.M. L. Nguyen (2010). "Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with O<sub>3</sub>." Chemosphere **79**(4): 387-393.
- Berndt, T.O. Boge (2003). "Gas-phase reaction of OH radicals with phenol." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(2): 342-350.
- Chartrand, D. J.J. C. McConnell (1998). "Evidence for HBr production due to minor channel branching at mid-latitudes." Geophysical Research Letters **25**(1): 55-58.
- Criegee, R. (1975). "Mechanism of Ozonolysis." Angewandte Chemie International Edition in English **14**(11): 745-752.
- Duncanu, M. (2012). "Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique". Département Chimie & Environnement, Ecole des Mines de Douai, Thèse de l'Université Lille1, 213 pages.
- Durant, J. L., et al. (1996). "Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols." Mutation Research/Genetic Toxicology **371**(3-4): 123-157.
- Ge, X., et al. (2011). "Atmospheric amines - Part I. A review." Atmospheric Environment **45**(3): 524-546.
- Goriaux, M., et al. (2006). "Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems." Environmental Science & Technology **40**(20): 6398-6404.
- Goupy, J.L. Creighton (2006). Introduction aux plans d'expériences, Dunod.
- Grosjean, E.D. Grosjean (1996). "Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes." Journal of Atmospheric Chemistry **24**(2): 141-156.
- Guenther, A., et al. (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research **100**(D5): 8873-8892.
- Jayne, J. T., et al. (2000). "Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles." Aerosol Science and Technology **33**(1-2): 49-70.
- Kahan, T. F., et al. (2006). "Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films." Atmospheric Environment **40**(19): 3448-3459.
- Kanakidou, M., et al. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 1053-1123.
- Kuwata, M., et al. (2012). "Using Elemental Ratios to Predict the Density of Organic Material Composed of Carbon, Hydrogen, and Oxygen." Environmental Science & Technology **46**(2): 787-794.
- Kwamena, N.-O. A., et al. (2004). "Kinetics of Surface-Bound Benzo[a]pyrene and Ozone on Solid Organic and Salt Aerosols." The Journal of Physical Chemistry A **108**(52): 11626-11634.

- Luo, G.F. Yu (2010). "A numerical evaluation of global oceanic emissions of  $\alpha$ -pinene and isoprene." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(4): 2007-2015.
- Malloy, Q. G. J., et al. (2009). "Real-Time Aerosol Density Determination Utilizing a Modified Scanning Mobility Particle Sizer - Aerosol Particle Mass Analyzer System." Aerosol Science and Technology **43**(7): 673-678.
- Mirivel, G. (2009). "Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé". Département Chimie & Environnement, Ecole des Mines de Douai, Thèse de l'Université Lille1, 287 pages.
- Olariu, R. I., et al. (2002). "FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol." Atmospheric Environment **36**(22): 3685-3697.
- Perraudin, E., et al. (2007). "Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles." Journal of Atmospheric Chemistry **56**(1): 57-82.
- Platt, U.G. Hönninger (2003). "The role of halogen species in the troposphere." Chemosphere **52**(2): 325-338.
- Pöschl, U., et al. (2001). "Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications." The Journal of Physical Chemistry A **105**(16): 4029-4041.
- Putaud, J.-P., et al. (2010). "A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe." Atmospheric Environment **44**(10): 1308-1320.
- Ravindra, K., et al. (2008). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation." Atmospheric Environment **42**(13): 2895-2921.
- Salawitch, R. J., et al. (2002). "Near IR photolysis of HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>: Implications for HO<sub>x</sub>." Geophysical Research Letters **29**(16): 1762.
- Sander, S. P., et al. (2002). Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.
- Saxena, P., et al. (1995). "Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles." Journal of Geophysical Research **100**(D9): 18755-18770.
- Sillanpää, M., et al. (2006). "Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe." Atmospheric Environment **40**, **Supplement 2**(0): 212-223.
- Wayne, R. P. (1991). Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and Their Satellites, Oxford University Press, USA.
- Wu, C. H., et al. (1984). "Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Science & Technology **18**(8): 603-607.
- Yu, Y., et al. (2008). "Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of NO<sub>x</sub>." Atmospheric Environment **42**(20): 5044-5060.
- Zahardis, J.G. A. Petrucci (2007). "The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system - a review." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(5): 1237-1274.
- Zelenyuk, A., et al. (2008). "A New Real-Time Method for Determining Particles' Sphericity and Density: Application to Secondary Organic Aerosol Formed by Ozonolysis of  $\alpha$ -Pinene." Environmental Science & Technology **42**(21): 8033-8038.

## Liste des tableaux et des figures

Tableau 1	Synthèse des encadrements liés aux activités de recherche	12
Tableau 2	Gros équipements acquis dans le cadre de l'IRENI	16
Tableau 3	Projets acceptés pour la période 2012-2013 dans le cadre de l'IRENI	16
Tableau 4	Résumé de l'activité de publication et impact des revues	19
Tableau 5	Alcènes méthylés étudiés : coefficients de vitesse ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), substituants et produits d'ozonolyse attendus	48
Tableau 6	Masse volumique des particules formées dans l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène	51
Tableau 7	Temps de vie des HAP par rapport à $\text{O}_3$ sous différentes conditions	59
Tableau 8	Caractéristiques des campagnes de mesures de la matière organique particulaire	60
Figure 1	Evolution de carrière (1998-2012) en termes de recherche (bleu) et d'enseignement (jaune)	10
Figure 2	Synthèse de l'activité de publication et communication	19
Figure 3	TP Etude d'une source radioactive - Fenêtre graphique de l'onglet « Influence des matériaux »	30
Figure 4	Dépendance en température du coefficient de vitesse de la réaction $\text{BrO} + \text{OH}$	37
Figure 5	Spectre infrarouge de l'échantillon synthétisé d'APN	39
Figure 6	Dispositif expérimental pour l'étude de la décomposition thermique de l'APN	40
Figure 7	Dispositif expérimental pour l'étude des premières étapes de formation de l'AOS	44
Figure 8	Mécanisme général d'ozonolyse des alcènes	46
Figure 9	Mécanisme proposé de formation du 2-méthyl-1-propène par ozonolyse du tM2P	47
Figure 10	Comparaison des diamètres aérodynamique ( $D_{va}$ , AMS) et de mobilité électrique ( $D_m$ , SMPS) correspondant aux concentrations maximales des particules générées par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en l'absence de piègeur pour l'ensemble des données aux différents temps de réaction	50
Figure 11	Réaction acide oléique + ozone : (a) Distribution granulométrique en masse des particules d'acide oléique ( $m/z$ 264) pour différentes concentrations d'ozone ; (b) Comparaison entre mesures AMS et GC/MS-FID pour le suivi de la décroissance d'acide oléique au cours de la réaction d'ozonolyse	52
Figure 12	Etapes d'optimisation du processus analytique pour la caractérisation de familles chimiques présentes dans la matière organique particulaire	54
Figure 13	Surface de réponse du rendement moyen d'extraction des HAP étudiés – Effet combiné de la température d'extraction et du temps de purge	55
Figure 14	Nature des artefacts de prélèvement susceptibles d'influencer la mesure de la fraction organique particulaire (Mirivel (2009), d'après Goriaux et al. (2006))	56
Figure 15	Schéma de principe du dispositif expérimental de vieillissement de l'aérosol en milieu contrôlé	57
Figure 16	Coefficient de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{s}^{-1}$ ) à 288 K pour 6 HAP adsorbés sur des particules réelles en fonction de la concentration en ozone ( $\text{molécules cm}^{-3}$ )	58
Figure 17	Composition chimique moyenne des aérosols submicroniques non réfractaires (NR- $\text{PM}_{10}$ ) collectés par AMS à Douai et Grande-Synthe en été et en hiver	61
Figure 18	Comparaison entre concentrations des HAP totaux collectés sur filtres et des HAP mesurés par AMS en mode basse résolution durant la campagne hivernale de Douai : (a) profil temporel ; (b) corrélation entre les deux types de mesures (pente : $1,25 \pm 0,08$ ; $r^2 = 0,97$ )	62



### Annexe 1 :

Y. BEDJANIAN, V. RIFFAULT, G. LE BRAS, G. POULET  
*Kinetics and mechanism of the OH and OD reactions with BrO,*  
The Journal of Physical Chemistry A 105(25), 6154-6166 (2001)

### Annexe 2 :

V. RIFFAULT, J.M. CLARK, J.C. HANSEN, A.R. RAVISHANKARA, J.B. BURKHOLDER  
*Temperature dependent rate coefficients and theoretical calculations for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction,*  
A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 11 (18), 4060-4068 (2010)  
DOI 10.1002/cphc.201000420

### Annexe 3 :

M. DUNCIANU, R.I. OLARIU, V. RIFFAULT, N. VISEZ, A. TOMAS, P. CODDEVILLE  
*Development of a new flow-reactor for kinetic studies. Application to the ozonolysis of a series of alkenes,*  
The Journal of Physical Chemistry A 116(24), 6169-6179 (2012)  
DOI 10.1021/jp211480x

### Annexe 4 :

G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO  
*Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long chain monocarboxylic acids (C<sub>12</sub>-C<sub>28</sub>) in atmospheric aerosols,*  
Journal of Chromatography A 1216 (37), 6481-6489 (2009)  
DOI 10.1016/j.chroma.2009.07.041

## Kinetics and Mechanism of the OH and OD Reactions with BrO

Yuri Bedjanian,\* Véronique Riffault, Georges Le Bras, and Gilles Poulet†

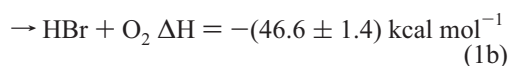
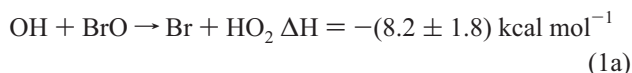
Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS and Université d'Orléans,  
45071 Orléans Cedex 2, France

Received: January 29, 2001; In Final Form: April 11, 2001

The kinetics and mechanism of the reactions  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{products}$  (1) and  $\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{products}$  (2) have been studied in the temperature ranges of 230–355 K and 230–320 K, respectively, and at total pressure of 1 Torr of helium using the discharge-flow mass spectrometric method. The following Arrhenius expressions for the total rate constants have been obtained from the kinetics of BrO consumption in excess of OH(OD) radical:  $k_1 = (1.65 \pm 0.30) \times 10^{-11} \exp\{(250 \pm 50)/T\} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (with  $k_1 = (3.8 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 298 \text{ K}$ ) and  $k_2 = (1.7 \pm 0.6) \times 10^{-11} \exp\{(230 \pm 100)/T\} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (with  $k_2 = (3.7 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 298 \text{ K}$ ), where uncertainties are twice the standard deviation. From the kinetics of HBr formation, the upper limit of the rate constant of the reaction  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$  (1b) has been determined at  $T = 298 \text{ K}$ :  $k_{1b} < 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{1b}/k_1 < 0.03$  for the branching ratio of channel 1b). Similarly, for the reaction  $\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$  (2b), the rate constant at  $T = 298 \text{ K}$  has been determined:  $k_{2b} = (3.7 \pm 1.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (which corresponds to the branching ratio  $k_{2b}/k_2 = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ ). In addition, the rate constant of the reaction  $\text{OD} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{O}_2$  (3) has been measured for the first time:  $k_3 = (3.8 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 298 \text{ K}$ . This work suggests that the additional HBr source from the OH + BrO reaction, although significant, does not appear to be sufficient to explain the difference between current modeled and observed stratospheric HBr concentrations.

## Introduction

The reaction between OH and BrO radicals may proceed following two channels:

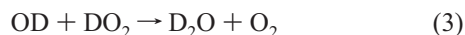


(enthalpy data are from ref 1 except  $\Delta H_{f,298}(\text{HO}_2) = 3.0 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1,2,3}$  and  $\Delta H_{f,298}(\text{BrO}) = 28.6 \pm 1.4 \text{ kcal mol}^{-1,4}$ ). Channel 1b is of potential importance for the stratospheric chemistry of bromine. One current issue in the bromine chemistry in the stratosphere is that models fail to reproduce (underestimate by a factor up to 6) the measured HBr concentration profiles. The existence of the minor HBr-forming pathway of reaction 1 may significantly influence the overall partitioning of bromine in the stratosphere, as well as the bromine-mediated ozone loss. It has been shown that a value of the branching ratio of as low as 1–2% for HBr formation in reaction 1 would reconcile model calculations<sup>5,6</sup> and stratospheric HBr measurements.<sup>7</sup> Thus, the determination of both the temperature dependence of the total rate constant and the branching ratio for the HBr-forming channel is of great importance. In the unique experimental study of the OH + BrO reaction,<sup>8</sup> only the room-temperature value of the overall rate constant has been measured with a large uncertainty:  $k_1 = (7.5 \pm 4.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The present work reports the results of the experimental study of reaction 1 at  $T = 230$ –355 K, including the measurement of the total rate constant and of the upper limit for the branching ratio of the HBr-forming channel. The detection of small yields of HBr from the OH + BrO reaction is an experimental problem, since significant residual concentrations of HBr are known to be present in the bromine-containing chemical systems used in the laboratory. In this respect, the reaction OD + BrO, which is the isotopic analogue of reaction 1, has been also studied in the present work, since it offers a more appropriate system for the determination of a low DBr yield compared to HBr yield in the OH + BrO system



In addition, the results of the measurements of the rate constant for the reaction between OD and DO<sub>2</sub> radicals, which is involved in the chemical system used for the determination of DBr yield in reaction 2, are also reported

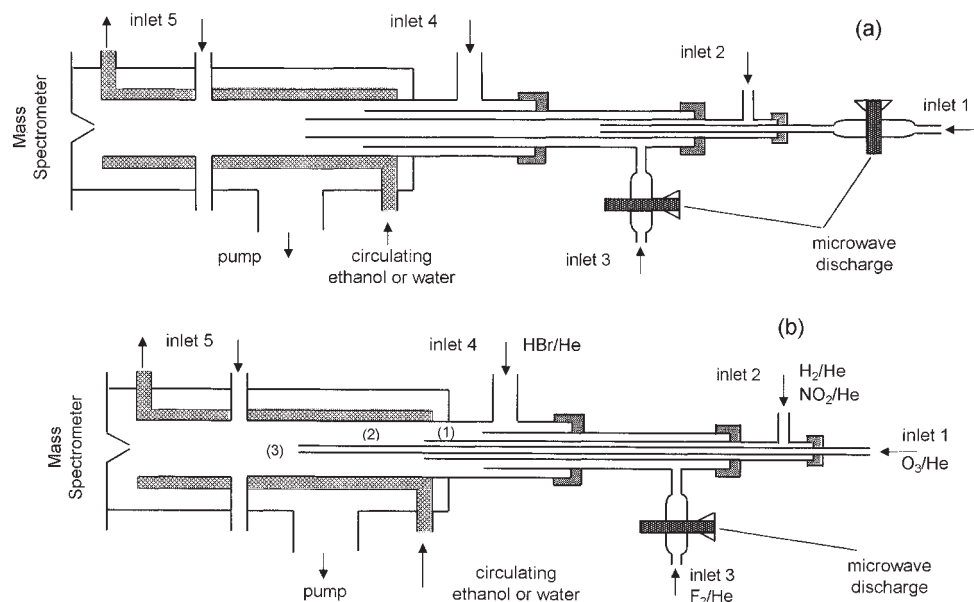


## Experimental Section

Experiments were carried out in a discharge flow reactor using a modulated molecular beam mass spectrometer as the detection method. The main reactor, shown in Figure 1 along with the triple movable injector for the reactants, consisted of a Pyrex tube (45 cm length and 2.4 cm i.d.) with a jacket for the thermostated liquid circulation (water or ethanol). The walls of the reactor as well as of the injector were coated with halocarbon

\* Corresponding author. E-mail: bedjanian@cnrs-orleans.fr.

† Presently at CNRS - LPCE (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement), Orléans, France.



**Figure 1.** Diagram of the apparatus used in (a) the kinetic study of reactions 1 and 2 and (b) the mechanistic study of reactions 1 and 2.

wax in order to minimize the heterogeneous loss of active species. All experiments were conducted at 1 Torr total pressure, with helium as the carrier gas.

Two different methods were used for the generation of OH radicals. In the first one, the fast reaction of hydrogen atoms with NO<sub>2</sub> was used as the source of OH radicals



$$k_4 = 4.0 \times 10^{-10} \exp(-340/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

NO<sub>2</sub> was always used in excess over H atoms which were produced in a microwave discharge of H<sub>2</sub>/He mixtures or in reaction 5



$$k_5 = 1.4 \times 10^{-10} \exp(-500/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

In the second method, OH radicals were produced in the reaction of F atoms with an excess of H<sub>2</sub>O, with F atoms formed in the microwave discharge of F<sub>2</sub>/He mixtures



$$k_6 = 1.4 \times 10^{-11} \exp\{(0 \pm 200)/T\} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

To reduce F atom reactions with glass surface inside the microwave cavity, we inserted a ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tube in this part of the injector. Similarly, the reaction of D atoms with excess NO<sub>2</sub> and reaction of F atoms with D<sub>2</sub>O were used to form OD radicals



$$k_7 = (1.20 \pm 0.25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ (T = 230\text{--}365 \text{ K}) [9]$$



$$k_8 = 8.4 \times 10^{-12} \exp(-260/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [10]$$

Deuterium atoms were formed in the microwave discharge of D<sub>2</sub> diluted in He or in the reaction of F atoms with D<sub>2</sub>



$$k_9 = 1.06 \times 10^{-10} \exp(-635/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [11]$$

OH and OD radicals were detected at their parent peaks at  $m/e = 17$  (OH<sup>+</sup>) and  $m/e = 18$  (OD<sup>+</sup>), respectively. These signals were corrected for contributions from H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O due to their fragmentation in the ion source (operated at 25–30 eV), the H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O being present in the reactor as precursors of the radicals and/or being formed in the reactions of disproportionation of OH and OD



$$k_{10} = 7.1 \times 10^{-13} \exp(210/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [9]$$



$$k_{11} = 2.5 \times 10^{-13} \exp(170/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [9]$$

These corrections could be easily done from the simultaneous detection of the signals of H<sub>2</sub>O at  $m/e = 17$  and 18 ( $m/e = 18$  and 20 for D<sub>2</sub>O). In another method, OH and OD radicals were detected as HOBr<sup>+</sup> ( $m/e = 96/98$ ) and DOBr<sup>+</sup> ( $m/e = 97/99$ ), respectively, after scavenging by an excess of Br<sub>2</sub> (added at the end of the reactor through inlet 5, located 5 cm upstream of the sampling cone) via reactions



$$k_{12} = 1.8 \times 10^{-11} \exp(235/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [12]$$



$$k_{13} = 1.9 \times 10^{-11} \exp(220/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [12]$$

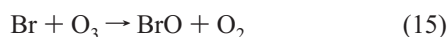
This detection method did not require any corrections on the detected signals. The same procedure of OH(OD) chemical conversion to HOBr(DOBr) was used for the measurements of the absolute concentrations of these radicals: [OH] = [HOBr]

=  $\Delta[\text{Br}_2]$  ( $[\text{OD}] = [\text{DOBr}] = \Delta[\text{Br}_2]$ ). Thus, OH and OD concentrations were determined from the consumed fraction of  $[\text{Br}_2]$ . This method allowed also for the determination of the absolute concentrations of HOBr and DOBr.  $[\text{Br}_2]$  was determined from the measured flow rate of known  $\text{Br}_2/\text{He}$  mixtures. The possible influence of secondary chemistry on this detection method and on the OH(OD) calibration procedure was discussed in details in previous papers.<sup>9,12</sup>

Two reactions were used to produce BrO radicals



$$k_{14} = 1.8 \times 10^{-11} \exp(40/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [13]$$



$$k_{15} = 1.7 \times 10^{-11} \exp(-800/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

O atoms were generated from the microwave discharge in  $\text{O}_2/\text{He}$  mixtures. Br atoms were produced either from the microwave discharge of  $\text{Br}_2/\text{He}$  mixtures or in reaction 16 between F atoms and HBr (for the mechanistic study of reactions 1 and 2)



$$k_{16} = 2.5 \times 10^{-10} \exp(-506/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [14]$$

BrO radicals were detected at their parent peak at  $m/e = 95/97$  as  $\text{BrO}^+$ . Two methods have been used for the determination of the absolute concentrations of BrO radicals. The first one consisted of the usual procedure of BrO titration with NO, with the subsequent detection of  $\text{NO}_2$  formed ( $[\text{BrO}] = [\text{NO}_2]$ )



$$k_{17} = 8.8 \times 10^{-12} \exp(260/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

In this case, BrO was formed in reaction 14 in order to avoid the regeneration of BrO through reaction 15 when  $\text{O}_3$  was present in the reactor. Another method for the calibration of BrO signals employed reaction 15 between Br atoms and ozone. Br atoms, formed in the microwave discharge of  $\text{Br}_2$ , were consumed by using high ozone concentrations ( $[\text{O}_3] \approx 10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ ). The concentration of BrO was then determined from the fraction of  $\text{Br}_2$  dissociated in the microwave discharge. In these calibration experiments, the influence of the recombination reaction of BrO radicals (eq 18) (leading to steady state for Br) was negligible due to the high ozone concentrations used



$$k_{18a} = 2.4 \times 10^{-12} \exp(40/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

$$k_{18b} = 2.8 \times 10^{-14} \exp(860/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

Besides, all bromine containing species involved in reactions 15 and 18 were detected, and the small concentrations of Br atoms (not transformed to BrO) could be easily taken into account:  $2\Delta[\text{Br}_2] = [\text{BrO}] + [\text{Br}]$ , where  $\Delta[\text{Br}_2]$  is the fraction of  $\text{Br}_2$  dissociated in the discharge. The absolute concentrations of BrO determined by these different methods were always in good agreement (within a few percent).

$\text{HO}_2$  radicals, Br atoms, and HBr molecules were observed in the chemical system used for the determination of the branching ratio for the channel (1b) of reaction 1. For the

determination of the absolute concentrations of  $\text{HO}_2$ , the fast reaction of fluorine atoms with  $\text{H}_2\text{O}_2$  was used as the source of  $\text{HO}_2$  radicals, with F atoms produced in microwave discharge of  $\text{F}_2/\text{He}$  mixtures



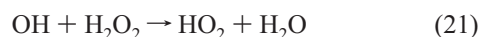
$$k_{19} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} (T = 300 \text{ K}) [15]$$

It was verified by mass spectrometry that more than 90% of  $\text{F}_2$  was dissociated in the microwave discharge.  $\text{H}_2\text{O}_2$  was always used in excess over F atoms. Absolute concentrations of  $\text{HO}_2$  were measured using chemical conversion of  $\text{HO}_2$  to  $\text{NO}_2$  through reaction 20



$$k_{20} = 3.5 \times 10^{-12} \exp(250/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

This reaction leads to the simultaneous production of OH radicals. To prevent the possible  $\text{HO}_2$  regeneration by reaction 21, we carried out calibration experiments in the presence of  $\text{Br}_2$  in the reactor



$$k_{21} = 2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

Thus, OH was rapidly consumed by  $\text{Br}_2$  through reaction 12. Similarly, reaction 22 of F atoms with  $\text{D}_2\text{O}_2$  was used to produce  $\text{DO}_2$  radicals and reaction 23 to measure their absolute concentrations



$$k_{23} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} (T = 297\text{K}) [16]$$

The concentrations of  $\text{NO}_2$  and of the other stable species used were determined from the measurements of pressure drop rate in flasks containing mixtures of known dilution. The  $\text{HO}_2$  and  $\text{DO}_2$  radicals were detected at their parent peaks at  $m/e = 33$  ( $\text{HO}_2^+$ ) and  $m/e = 34$  ( $\text{DO}_2^+$ ), respectively. These signals were always corrected for contributions from  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{D}_2\text{O}_2$  due to their fragmentation in the ion source. These corrections were made from the simultaneous detection of the signals from  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $m/e = 33$  and  $34$  ( $m/e = 34$  and  $36$  for  $\text{D}_2\text{O}_2$ ), respectively.

Bromine atoms were detected at their parent peaks as  $\text{Br}^+$  ( $m/e = 79/81$ ). The absolute concentrations of Br atoms could be obtained from the fraction of  $\text{Br}_2$  dissociated in the microwave discharge ( $[\text{Br}] = 2\Delta[\text{Br}_2]$ ).

The absolute calibration of HBr (detected at its parent peaks  $m/e = 80/82$ ) was obtained from the flow rate measurements of known HBr/He mixtures. This method had to be applied with special care, since it is known that HBr can decompose during its storage, giving  $\text{H}_2$  and  $\text{Br}_2$ . In the present study, HBr (Aldrich, stated purity > 99.8%) was purified by distillation before use. HBr/He mixtures were stored in a glass flask which was previously passivated with HBr. It was verified by mass spectrometry (detection of the possible decomposition product  $\text{Br}_2$  and invariance of the HBr calibration from day to day) that no significant decomposition of HBr occurred during its storage for a few weeks. The decomposition product,  $\text{Br}_2$ , was measured to be less than 0.1% of HBr. To verify the reliability of these

measurements of the HBr absolute concentrations, we used another method. It consisted of the chemical conversion of HBr to Br by an excess of F atoms through reaction 16. In this case, the concentration of HBr could be related to the concentration of the Br atoms formed. The relation between HBr and Br signals obtained by this method was in good agreement (within a few percent) with the results of the independent calibrations of HBr and Br. In the experiments with DBr detection, the calibration factor (concentration-to-signal ratio) was considered to be the same for HBr and DBr ( $m/e = 81/83$ ). This hypothesis was verified experimentally. Using the chemical conversion of H and D atoms to HBr and DBr via reactions 24 and 25, respectively, we could relate the intensity of both HBr and DBr signals the concentration of Br<sub>2</sub>



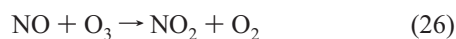
$$k_{24} = 6.7 \times 10^{-10} \exp(-673/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [17]$$



$$k_{25} = 6.0 \times 10^{-10} \exp(-709/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [17]$$

In these experiments, the ratio of concentration to signal intensity was found to be the same for HBr and DBr.

Ozone was produced by an ozonizer (Trailgaz) and was collected and stored in a trap containing silica gel at  $T = 195$  K. The trap was pumped before use in order to reduce the O<sub>2</sub> concentration. The resulting oxygen concentration was always less than 20% of the ozone concentration introduced into the reactor. The absolute concentration of O<sub>3</sub> was derived using the reaction of ozone and NO with simultaneous detection of ozone consumed and NO<sub>2</sub> formed ( $\Delta[\text{O}_3] = \Delta[\text{NO}_2]$ )



$$k_{26} = 2.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

The purities of the gases used were as follows: He, >99.9995% (Alphagaz) was passed through liquid nitrogen traps; O<sub>2</sub> > 99.995% (Alphagaz); H<sub>2</sub> > 99.998% (Alphagaz); D<sub>2</sub> > 99.7% (Alphagaz); D<sub>2</sub>O (99.9% D, Euriso-top); H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (96.5% <sup>18</sup>O, Euriso-top); Br<sub>2</sub> > 99.99% (Aldrich); F<sub>2</sub> (5% in Helium, Alphagaz); NO<sub>2</sub> > 99% (Alphagaz); NO, >99% (Alphagaz), was purified by trap-to trap distillation in order to remove NO<sub>2</sub> traces. A 70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution was purified to around 90% by flowing helium through the bubbler containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Results

**1. Reaction OH + BrO → Products.** The determination of the total rate constant for reaction 1 represents a significant experimental challenge, as it is difficult to avoid the influence of multiple possible secondary and side processes involving reactants and products of reaction 1 as well as the precursors of OH and BrO radicals. In the present work, two different approaches were used to measure the rate constant of reaction 1. First,  $k_1$  was measured directly under pseudo-first-order conditions using an excess of OH over BrO radicals. In another series of experiments, a relative rate method was employed, using the reaction OH + Br<sub>2</sub> as the reference.

*a. Absolute Measurements of the Total Rate Constant.* In this series of experiments, the rate constant of reaction 1 was derived from the kinetics of BrO consumption monitored in excess of OH radicals. The configuration used for the introduction of the reactants into the reactor is shown in Figure 1a. OH radicals

**TABLE 1: Reaction OH + BrO → Products (1): Experimental Conditions and Results for the Direct Measurements of the Rate Constant**

$T$ (K)	no/exp. <sup>a</sup>	$[\text{OH}]_0^b$	source of OH	detection of OH <sup>c</sup>	$k_1^d$
355	8	0.6–7.3	H + NO <sub>2</sub>	OH <sup>+</sup>	3.3 ± 0.8
323	6	0.7–6.7	H + NO <sub>2</sub>	OH <sup>+</sup>	3.4 ± 0.9
320	8	0.6–8.0	H + NO <sub>2</sub>	HOBr <sup>+</sup>	4.0 ± 1.0
320	7	0.7–7.4	F + H <sub>2</sub> O	HOBr <sup>+</sup>	3.5 ± 0.9
300	22	0.8–10.3	H + NO <sub>2</sub>	HOBr <sup>+</sup>	3.6 ± 0.9
298	9	0.7–7.2	F + H <sub>2</sub> O	HOBr <sup>+</sup>	3.9 ± 1.0
273	8	0.6–7.2	H + NO <sub>2</sub>	HOBr <sup>+</sup>	4.3 ± 1.1
270	8	0.8–6.4	F + H <sub>2</sub> O	HOBr <sup>+</sup>	4.0 ± 1.0
250	7	0.7–9.0	H + NO <sub>2</sub>	HOBr <sup>+</sup>	4.3 ± 1.1
248	8	0.7–7.2	F + H <sub>2</sub> O	HOBr <sup>+</sup>	4.6 ± 1.2
230	8	0.6–5.8	H + NO <sub>2</sub>	OH <sup>+</sup>	4.9 ± 1.2

<sup>a</sup> Number of kinetic runs. <sup>b</sup> Concentrations are in 10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-3</sup>. <sup>c</sup> OH radicals were detected as OH<sup>+</sup> ( $m/e = 17$ ) or as HOBr<sup>+</sup> ( $m/e = 96/98$ ) after scavenging by excess Br<sub>2</sub> (see text). <sup>d</sup> Rate constants are in 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and errors are the conservative 25% uncertainties, including estimated systematic errors.

were formed either in the reaction of H atoms with NO<sub>2</sub> or in the reaction of F atoms with H<sub>2</sub>O. H or F atoms formed in the microwave discharge (inlet 3) were introduced into the reactor through the outer tube of the movable injector, and NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O was passed through the reactor sidearm (inlet 4). The second reactant, BrO radicals, was formed in the central tube of the sliding injector through the reaction of oxygen atoms (inlet 1) with excess Br<sub>2</sub> (inlet 2). Concentrations of the reactant precursors, Br<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, in the reactor were 0.5–1.0 × 10<sup>12</sup> and 6–7 × 10<sup>13</sup> molecules cm<sup>-3</sup>, respectively. NO was another species present in the reactor, since it was formed in the OH source (reaction 4) and in the sequence of reactions 10 and 27



$$k_{27} = 6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

NO thus formed ( $[\text{NO}] \geq [\text{OH}]_0$ ) led to additional BrO consumption in reaction 17



The F + H<sub>2</sub>O reaction is NO<sub>x</sub> free source of OH radicals. However, in absence of NO<sub>2</sub> in reactor, the O atoms formed in reaction 10 and, to a lesser extent, through reaction 28 in the OH production zone

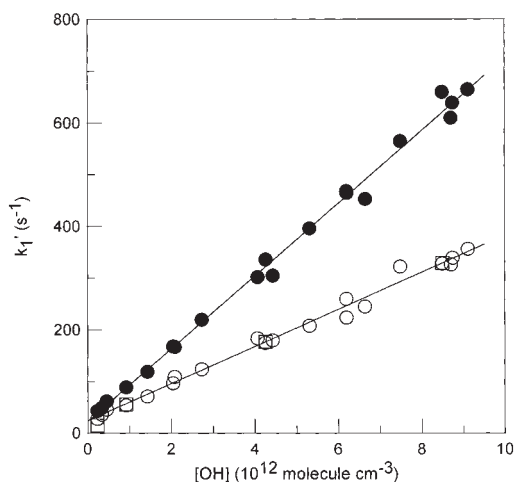


can further react. Under the present experimental conditions, oxygen atoms could lead either to the generation of BrO radicals in reaction 14 with Br<sub>2</sub> or to the consumption of BrO in reaction 29



$$k_{29} = 1.9 \times 10^{-11} \exp(230/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

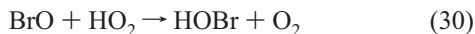
For this reason, in the experiments using F + H<sub>2</sub>O reaction to produce OH radicals, NO<sub>2</sub> was also introduced into the reactor (inlet 4) in order to scavenge the O atoms. Thus, NO was always present in the reactor, and the measurements of the rate constant of reaction 1 were conducted in the presence of NO. The range of the initial concentrations of OH is shown in Table 1, whereas



**Figure 2.** Example of pseudo-first-order plot of BrO consumption in the reaction with excess OH radicals in the presence of NO: OH source is the reaction  $\text{H} + \text{NO}_2$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $k_1'_{\text{measured}} = k_1[\text{OH}] + k_{17}[\text{NO}] + k_w$  (filled circles),  $k_1' = k_1[\text{OH}] + k_w$  (open circles; see text), and the pseudo-first-order plot of  $\text{Br}_2$  consumption in the reaction with OH (squares).

the initial concentration of BrO radicals was  $(1.5\text{--}2.0) \times 10^{11}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ . The linear flow velocity in the reactor was in the range of  $1600\text{--}2200 \text{ cm s}^{-1}$ .

The observed consumption of BrO was due to reaction 1, reaction 17, and wall loss ( $k_w$ ). The reaction of BrO with  $\text{HO}_2$ , which is the main product of reaction 1, had negligible impact on the kinetics of BrO due to the low initial concentrations of BrO and the occurrence of the fast reaction of  $\text{HO}_2$  with OH



$$k_{30} = 9.4 \times 10^{-12} \exp(345/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [18]$$

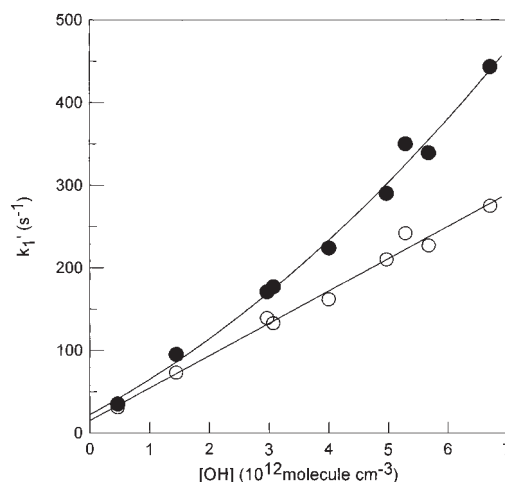


$$k_{31} = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

Thus, the pseudo-first-order rate constant which could be derived from the exponential fit to the experimental BrO decays was

$$k_1'_{\text{measured}} = k_1[\text{OH}] + k_{17}[\text{NO}] + k_w$$

When the known value of  $k_{17}$  and the concentration of NO in the reactor (which was directly measured by mass spectrometry) were considered, the contribution of reaction 17 could be easily calculated and extracted from  $k_1'_{\text{measured}}$  to obtain the corrected value  $k_1' = k_1[\text{OH}] + k_w$ . An example of the dependencies of the measured and corrected pseudo-first-order rate constants versus OH concentration (with reaction 4 as a source of OH) is shown in Figure 2. The correction on  $k_1'_{\text{measured}}$  due to the reaction of BrO with NO is around 50% in this case. The rate constant of reaction 1 was calculated from the slope of the linear fit of the plots of the corrected pseudo-first-order rate constant versus OH concentration. All the values of  $k_1'_{\text{measured}}$  were corrected also for axial and radial diffusion<sup>19</sup> of BrO. The diffusion coefficient  $D_{\text{BrO-He}}$  was calculated from  $D_{\text{Kr-He}}$ .<sup>20</sup> Typical corrections were within 10%. A similar example, obtained with reaction 6 as a source of OH, is shown in Figure 3. One can note that in this case, the correction on  $k_1'_{\text{measured}}$  is higher at the highest concentrations of OH. This could be expected since the main source of NO in this case is reaction 27 of  $\text{NO}_2$  with O, the oxygen atoms being formed in the OH



**Figure 3.** Example of pseudo-first-order plot of BrO consumption in the reaction with excess OH radicals in the presence of NO: OH source is the reaction  $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $k_1'_{\text{measured}} = k_1[\text{OH}] + k_{17}[\text{NO}] + k_w$  (filled circles), and  $k_1' = k_1[\text{OH}] + k_w$  (open circles; see text).

+ OH reaction. One can also note that the corrected  $k_1'$  data are well fitted by the linear dependence versus  $[\text{OH}]$ , which is not the case for the measured values of the pseudo-first order rate constant. This seems to show that the contribution of the  $\text{BrO} + \text{NO}$  side reaction to the consumption of BrO is properly taken into account by the applied procedure. A consumption of the excess reactant, OH radicals, was also observed (generally lower than 20%, however, up to 50% in a few kinetic runs). This OH consumption was due to reaction with BrO (eq 1),  $\text{HO}_2$  (eq 31), and  $\text{Br}_2$  (eq 12) to the OH disproportionation reaction 10, to reaction with  $\text{NO}_2$  (eq 32), and to the heterogeneous loss of OH

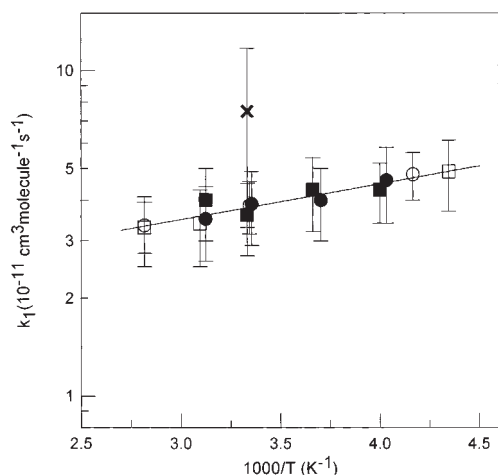


$$k_{32} =$$

$$2.5 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.4} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (for } \text{M} = \text{N}_2 \text{) [1]}$$

This value of  $k_{32}$  is recommended in ref 1 for  $\text{M} = \text{N}_2$ . The value of  $k_{32}$  with He as a third body can be lower by a factor 2–3.<sup>21</sup> By comparison, the rate constants of the reaction of OD with  $\text{NO}_2$  reported in ref 22 are  $k = 4.05 \times 10^{-30}$  and  $1.27 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for  $\text{M} = \text{N}_2$  and He, respectively. In the calculation of the rate constants,  $[\text{OH}]$  and  $[\text{OD}]$  have been kept constant, with a mean value along the BrO decay kinetics. A numerical simulation of the BrO decay kinetics, using the observed  $[\text{OH}]$  temporal profiles, gave the same values for  $k_1$  (within 5%). The final results obtained for  $k_1$  in this series of experiments are given in Table 1 and are also presented in Figure 4. A good agreement can be noted for the results obtained for  $k_1$  under the different experimental conditions and with the different methods for the OH detection. The uncertainties on  $k_1$  represent 25% conservative uncertainty, which is the combination of statistical and estimated systematic errors. The estimated systematic uncertainties include  $\pm 5\%$  for flow meter calibrations,  $\pm 1\%$  for temperature,  $\pm 3\%$  for pressure, and  $\pm 10\%$  for the absolute OH concentrations. Combining these uncertainties in quadrature and adding  $\sim 15\%$  for the statistical error and uncertainty on the contribution of  $\text{BrO} + \text{NO}$  reaction yield  $\sim 25\%$  overall uncertainty on the values of  $k_1$ .

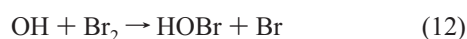
Possible error from the method of OH detection as  $\text{HOBr}^+$  ( $m/e = 96/98$ ) has been considered. Additional HOBr could be formed in the main reactor as a result of the secondary reaction



**Figure 4.** Temperature dependence of the total rate constant of the reaction  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{products}$  (1): (●) OH source is the reaction  $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ , with OH detected as  $\text{HOBr}^+$ ; (■) OH source is the reaction  $\text{H} + \text{NO}_2$ , with OH detected as  $\text{HOBr}^+$ ; (□) OH source is the reaction  $\text{H} + \text{NO}_2$ , with OH detected as  $\text{OH}^+$ ; (○) relative measurements of  $k_1$ ; (×) data from ref 8.

of BrO with  $\text{HO}_2$  (30) (produced in reaction 1) and reaction 12 of OH with  $\text{Br}_2$  from BrO source. This could lead to the overestimation of the OH concentration in the reactor. However, this HOBr formed in the reaction system could be easily observed (when  $\text{Br}_2$  was not added at the end of the reactor) and could be extracted from the HOBr signal corresponding to the concentration of OH (measured with addition of  $\text{Br}_2$  at the end of the reactor). The concentration of HOBr from reactions 12 and 30 was always much lower than that corresponding to the OH concentration.

*b. Relative Measurements of the Rate Constant.* In this series of experiments, the rate constant of reaction 1 was measured using the reaction of OH with  $\text{Br}_2$  as the reference



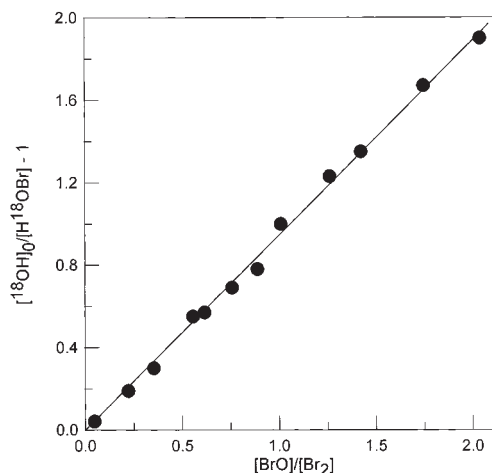
The temperature dependence of the rate constant of this reaction is well established, considering the excellent agreement between two recent measurements:  $k_{12} = (1.98 \pm 0.51) \times 10^{-11} \exp[(238 \pm 70)/T]^{23}$  and  $k_{12} = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-11} \exp[(235 \pm 50)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>12</sup> The approach used in this relative study consisted of the titration of the initial concentration of OH,  $[\text{OH}]_0$ , by a mixture of excess BrO and  $\text{Br}_2$  and the measurements of the HOBr yield as a function of the  $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$  ratio. The concentration of HOBr formed is simply defined by the fraction of  $[\text{OH}]_0$  reacting with  $\text{Br}_2$

$$[\text{HOBr}] = \frac{k_{12}[\text{Br}_2]}{k_{12}[\text{Br}_2] + k_1[\text{BrO}]}[\text{OH}]_0 \quad (I)$$

Considering the derived expression

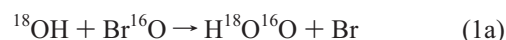
$$\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{HOBr}]} - 1 = \frac{k_1}{k_{12}} \times \frac{[\text{BrO}]}{[\text{Br}_2]} \quad (II)$$

we can obtain the rate constant ratio  $k_1/k_{12}$  and, hence,  $k_1$  by plotting  $[\text{OH}]_0/[\text{HOBr}] - 1$  as a function of the  $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$  ratio. The main experimental difficulty in these measurements is that additional HOBr can be formed in the fast secondary reaction of BrO with  $\text{HO}_2$  (30), the  $\text{HO}_2$  being produced in reaction 1. To exclude this possibility, we carried out all the



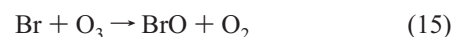
**Figure 5.** Reaction  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{products}$  (1): relative measurements of the rate constant (see text).

experiments described below using isotopically labeled OH radicals,  $^{18}\text{OH}$ . In this case, the reaction  $^{18}\text{OH} + \text{Br}_2$  produces  $\text{H}^{18}\text{OBr}$ , whereas the sequence of reactions 1a and 30 leads to  $\text{H}^{16}\text{OBr}$  formation



Thus, the primary and secondary sources of HOBr can be distinguished.

In these experiments,  $^{18}\text{OH}$  radicals were produced via the reaction of F atoms with  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  and were introduced into the reactor through the central tube of the movable injector. The  $\text{BrO}/\text{Br}_2$  mixture was prepared by reaction of oxygen atoms (microwave discharge of  $\text{O}_2/\text{He}$ , inlet 3) with excess  $\text{Br}_2$  (inlet 4) through reaction 14. To reach higher concentrations of BrO and to minimize the  $\text{BrO} + \text{BrO}$  reaction, we added ozone into the reactor



Both BrO and  $\text{Br}_2$  concentrations were varied, and the yield of  $\text{H}^{18}\text{OBr}$  (detected at  $m/e = 100$ ) was measured as a function of  $[\text{BrO}]/[\text{Br}_2]$  ratio. A typical experimental plot, measured at  $T = 240 \text{ K}$ , is shown in Figure 5. According to expression II, the slope of this linear dependence gives the  $k_1/k_{12}$  ratio. All the results obtained at three temperatures ( $T = 355, 299,$  and  $240 \text{ K}$ ) are presented in Table 2, which also reports the initial concentrations of  $^{18}\text{OH}$ ,  $\text{Br}_2$ , and BrO used as well as the final results obtained for  $k_1$ . The values of  $k_{12}$  used in the calculations of  $k_1$  were determined from the Arrhenius expression  $k_{12} = 1.9 \times 10^{-11} \exp(235/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (preexponential factor is the mean of those reported in refs 12 and 23) with the addition of a conservative 15% uncertainty, considering that in refs 12 and 23 (i) similar values were measured for the activation factor,  $E/R = 238$  and  $235 \text{ K}$ , respectively, and (ii) the difference between the reported preexponential factors was around 10%.

One of the advantages of the above approach for the determination of  $k_1/k_{12}$  ratio is that it does not require measurements of the absolute concentrations of the involved species.  $[\text{OH}]_0$  could be expressed in the relative units as HOBr signal when  $[\text{OH}]_0$  was titrated by an excess of  $\text{Br}_2$ . Thus, in these experiments, only HOBr signal was detected, first in the absence of BrO (corresponding to  $[\text{OH}]_0$ ) and second in the presence of

**TABLE 2: Reaction OH + BrO → Products (1): Experimental Conditions and Results for the Relative Measurements of the Rate Constant**

<i>T</i> (K)	[OH] <sub>0</sub> <sup>a</sup>	[BrO] <sup>b</sup>	[Br <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	[BrO]/[Br <sub>2</sub> ]	<i>k</i> <sub>1</sub> / <i>k</i> <sub>12</sub> <sup>c</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> <sup>d</sup>
355	3.0	1.0–4.2	2.0–9.2	0.11–1.57	0.91 ± 0.02	3.35 ± 0.60
299	2.5	1.1–4.4	2.6–7.8	0.15–1.45	0.92 ± 0.03	3.85 ± 0.70
240	2.3–6.4	0.3–4.0	1.9–7.0	0.05–2.04	0.95 ± 0.02	4.8 ± 0.8

<sup>a</sup> Concentrations are in 10<sup>11</sup> molecules cm<sup>-3</sup>. <sup>b</sup> Concentrations are in 10<sup>13</sup> molecules cm<sup>-3</sup>. <sup>c</sup> Uncertainty of the *k*<sub>1</sub>/*k*<sub>12</sub> ratio is 1σ from the linear fit. <sup>d</sup> Rate constants are in 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and uncertainty of *k*<sub>1</sub> represents combination of the uncertainties of *k*<sub>12</sub> (15%) and *k*<sub>1</sub>/*k*<sub>12</sub> (1σ).

BrO/Br<sub>2</sub> (corresponding to the fraction of [OH]<sub>0</sub> reacted with Br<sub>2</sub>). The measurements of the absolute concentrations of BrO and Br<sub>2</sub> could be also avoided, since the mass spectrometric signals of these species could be related to each other using the reaction of excess ozone with Br atoms from the microwave discharge of Br<sub>2</sub>. In this case, 2Δ[Br<sub>2</sub>] = [BrO], and one can easily find the relation between the signals of BrO and Br<sub>2</sub>, which correspond to the same concentrations of these species. This relative calibration was verified to be in good agreement with the absolute measurements of Br<sub>2</sub> and BrO concentrations (as described in Experimental Section).

The possible influence of secondary chemistry on the obtained results appears to be negligible. There are two important assumptions for the above treatment to be correct: (i) OH is only consumed in reactions with BrO and Br<sub>2</sub>, and (ii) no other sources of H<sup>18</sup>OBr than reaction 12 exist. These conditions were satisfied due to (i) the use of low initial concentrations of OH and high concentrations of BrO and Br<sub>2</sub> (to ensure negligible contribution of OH + OH and OH + O<sub>3</sub> reactions) and (ii) the use of isotopically labeled OH.

The results of another approach in this relative study of reaction 1 are shown in Figure 2. In this case, the kinetics of Br<sub>2</sub> (Br<sub>2</sub> from the source of BrO) and BrO in their reaction with OH radicals were observed simultaneously. As one can see from the data presented in Figure 2, similar values for the pseudo-first-order rate constants were observed from BrO and Br<sub>2</sub> decays, indicating that the ratio *k*<sub>1</sub>/*k*<sub>12</sub> is around unity at *T* = 300 K.

The results of the relative measurements of *k*<sub>1</sub> are in excellent agreement with those from the absolute study (Tables 1 and 2). The temperature dependence of *k*<sub>1</sub>, combining all the data obtained for *k*<sub>1</sub>, is presented in Figure 4. The following Arrhenius expression is derived:

$$k_1 = (1.65 \pm 0.30) \times 10^{-11} \exp[(250 \pm 50)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T = (230-355) \text{ K}$$

Quoted uncertainties represent two standard deviations.

*c. Measurements of the Branching Ratio for the HBr-Forming Channel OH + BrO → HBr + O<sub>2</sub> (1b).* The determination of an expected low branching ratio for the HBr-forming channel of reaction 1 is an experimental challenge since (i) small amounts of the minor product, HBr, should be detected and quantified and (ii) relatively high background concentrations of HBr are known to be always present in the reactor when Br containing species are used and, particularly, when a microwave discharge of Br<sub>2</sub> is operated. Considering this, we conducted the experiments with relatively high concentrations of the reactants, OH and BrO. The disadvantage of such experimental conditions is that secondary reactions cannot be avoided and can significantly affect the quantitative detection of the minor product. In the present study, this problem has been solved by observing directly the kinetics of all the species (reactants, intermediates) involved in HBr formation and consumption.

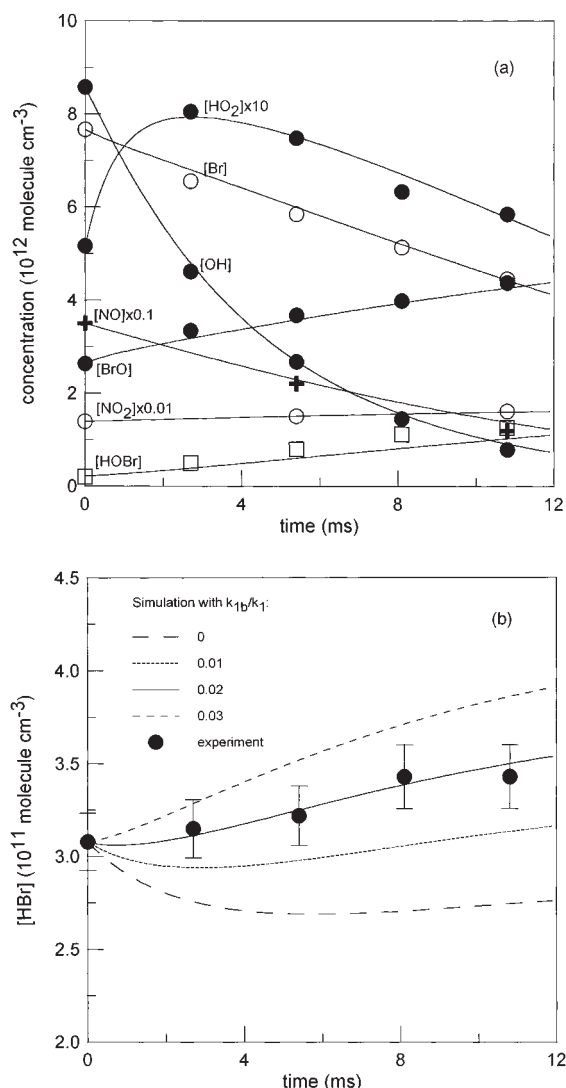
**TABLE 3: Measurements of the Rate Constant of the Reaction OH + BrO → HBr + O<sub>2</sub> (1b): Mechanism Used in the Computer Simulations**

reaction	rate constant <sup>a</sup>
<b>OH + BrO → HBr + O<sub>2</sub></b>	<i>k</i> <sub>1b</sub> , varied
OH + BrO → Br + HO <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>1a</sub> , varied
OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-10</sup>
HO <sub>2</sub> + BrO → HOBr + O <sub>2</sub>	3.1 × 10 <sup>-11</sup>
<b>HO<sub>2</sub> + Br → HBr + O<sub>2</sub></b>	1.7 × 10 <sup>-12</sup>
HO <sub>2</sub> + NO → OH + NO <sub>2</sub>	8.1 × 10 <sup>-12</sup>
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2O <sub>2</sub>	2.0 × 10 <sup>-15</sup>
BrO + NO → Br + NO <sub>2</sub>	2.1 × 10 <sup>-11</sup>
BrO + BrO → Br + Br + O <sub>2</sub>	2.7 × 10 <sup>-12</sup>
BrO + BrO → Br <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0.5 × 10 <sup>-12</sup>
Br + O <sub>3</sub> → BrO + O <sub>2</sub>	1.2 × 10 <sup>-12</sup>
OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6.8 × 10 <sup>-14</sup>
<b>OH + HBr → Br + H<sub>2</sub>O</b>	1.1 × 10 <sup>-11</sup>
OH + OH → O + H <sub>2</sub> O	1.4 × 10 <sup>-12</sup>
O + OH → H + O <sub>2</sub>	3.3 × 10 <sup>-11</sup>
O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	5.9 × 10 <sup>-11</sup>
O + BrO → Br + O <sub>2</sub>	4.1 × 10 <sup>-11</sup>
O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub>	9.7 × 10 <sup>-12</sup>
H + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.9 × 10 <sup>-11</sup>
H + NO <sub>2</sub> → OH + NO	1.3 × 10 <sup>-10</sup>
NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>-14</sup>
BrO + wall → loss	3 s <sup>-1</sup>
OH + wall → loss	5 s <sup>-1</sup>
HO <sub>2</sub> + wall → loss	5 s <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> For bimolecular reactions, units are cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; all rate constants at *T* = 298 K are from ref 1, except HO<sub>2</sub> + BrO,<sup>18</sup> HO<sub>2</sub> + Br,<sup>24</sup> OH + OH,<sup>9</sup> OH + HBr,<sup>25</sup> and the wall loss rates measured in this work.

Experiments were carried out at 1 Torr total pressure and only at room temperature. The configuration of the flow system used in these experiments is shown in Figure 1b. The initial reactants, OH and BrO, were formed in a sequence of reactions conducted in different regions of the main reactor. In region 1, HBr molecules were transformed into Br atoms by fast reaction with an excess of atomic fluorine (from microwave discharge of F<sub>2</sub>/He mixtures). Further, H<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> mixture was added to this chemical system. In reaction zone 2, F atoms were completely consumed by an excess of H<sub>2</sub>, and hydrogen atoms thus formed reacted with NO<sub>2</sub>, producing OH radicals. Finally, in region 3, i.e., in the main reactor, Br atoms reacted with ozone to form BrO radicals. This configuration allowed (i) a Br<sub>2</sub> free chemical system (to avoid the fast side reaction OH + Br<sub>2</sub>) with relatively high concentrations of the reactants, OH and BrO (up to 10<sup>13</sup> molecules cm<sup>-3</sup>), and (ii) avoiding the use of the microwave discharge of Br<sub>2</sub>, which should have led to high background concentrations of HBr. The kinetics for eight species involved in this complicated chemical system were observed: OH, BrO, Br, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, HOBr, and HBr. A reaction mechanism used in the simulation of the experimental curves is shown in Table 3. An example of the experimental and simulated kinetics is presented in Figure 6. The variable parameters were the rate constants of reactions 1a and 1b. They were determined from the best fit to the kinetics of OH consumption and HBr formation, respectively. For all other species, a good agreement





**Figure 6.** Example of experimental (points) and simulated (lines) kinetics for the species detected in the chemical system used for the study of the reaction  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$  (1b):  $t = 0$  corresponds to the first observation point at the top of the reaction zone (see text for Figure 6a,b).

(typically within 10%) between experimental data and results of the simulation was achieved without any variation of the kinetic parameters. Although the reaction mechanism used in the simulation of the experimental data appears to be rather complex, the kinetics of HBr is, in fact, defined by only three processes: reactions 1b and 33, leading to HBr formation, and reaction 34, leading to HBr consumption



$$k_{33} = 4.9 \times 10^{-12} \exp(-310/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [24]$$



$$k_{34} = 5.3 \times 10^{-12} \exp(225/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [25]$$

Thus, the simulated profiles of HBr are only sensitive to the rate constants for reactions 1b, 33, and 34 and to the concentration profiles of OH, BrO, Br, and HO<sub>2</sub>. All these species were directly detected and their absolute concentrations were measured. From Figure 6a, it can be seen that the reaction mechanism used for the simulation gives an adequate repre-

**TABLE 4: Measurements of the Rate Constant for the Reaction  $\text{OH} + \text{BrO} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$  (1b): Experimental Conditions and Results**

no	[OH] <sup>a</sup>	[BrO] <sup>a</sup>	$k_{1a}/10^{-11}$ <sup>b</sup>	$k_{1b}/10^{-13}$ <sup>b</sup>
1	7.3	4.6	$3.7 \pm 0.2$	$6.7 \pm 1.0$
2	7.8	4.3	$3.6 \pm 1.0$	$6.6 \pm 1.0$
3	8.2	6.3	$3.5 \pm 0.5$	$4.2 \pm 1.2$
4	8.6	2.6	$3.7 \pm 0.3$	$7.4 \pm 0.6$
5	9.2	3.0	$3.6 \pm 0.4$	$8.4 \pm 1.4$

<sup>a</sup> Concentrations are in  $10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ , and the concentrations represent those measured at the top of the reaction zone; <sup>b</sup> Rate constants are in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and the uncertainties are 95% confidence limits on the fitting procedure.

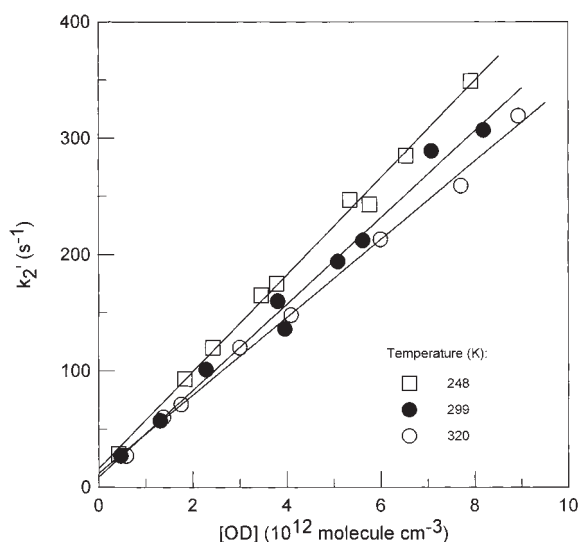
sentation of the chemical processes occurring in the reactor. Figure 6b shows the sensitivity of the HBr profiles to the rate constant of reaction 1b (presented as the branching ratio  $k_{1b}/k_1$  with  $k_1 = 3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from this work). All the results obtained for  $k_{1a}$  and  $k_{1b}$  in a series of five experiments are shown in Table 4. One can note that the results obtained for the total rate constant of reaction 1,  $k_1 = k_{1a} + k_{1b}$ , are in excellent agreement with those obtained in the kinetic study of the reaction, although they were determined under completely different experimental conditions. The mean value for  $k_{1b}$  from this series of experiments is  $k_{1b} = (6.7 \pm 1.9) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (where uncertainty represents 95% confidence limits on the results of the simulation). Using the value of  $k_1 = (3.8 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , we find the branching ratio of the channel (1b) to be  $k_{1b}/k_1 = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-2}$ .

The results of the simulation have shown that, under the experimental conditions used, the contribution of reaction 1b to the observed HBr formation was in the range of  $50 \pm 10\%$ . The other part of the observed HBr was due to reaction 33. Thus, the precise knowledge of the rate constant for reaction 33 is very important for the determination of  $k_{1b}$ . This rate constant seems to be well established, since the data obtained at room temperature for  $k_{33}$  in the three most recent studies are consistent:  $k_{33} = (1.98 \pm 0.05) \times 10^{-12}$ ,<sup>26</sup>  $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ ,<sup>27</sup> and  $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>24</sup> In the present work, the value measured recently in this laboratory<sup>24</sup> was used in the simulations. The results obtained for  $k_{1b}$  were indeed very sensitive to the value of  $k_{33}$ : using the values  $1.5 \times 10^{-12}$  and  $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for this rate constant led to changes in the fitted values of  $k_{1b}$  within +20% and -30%, respectively.

Another reaction influencing  $k_{1b}$  is  $\text{OH} + \text{HBr}$  (eq 34). Its rate constant is well-known:  $k_{34} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , as measured in refs 25 and 28–32 and recommended in refs 1 and 33. Variation of  $k_{34}$  within its uncertainty range ( $\pm 10\%$ ) led to changes in  $k_{1b}$  within +20% and -6%, respectively. The consumption of HBr by OH has another important consequence in the fitting procedure, since the rate of HBr formation depends on the absolute concentration of HBr

$$\begin{aligned} d[\text{HBr}]/dt = & k_{1b}[\text{OH}][\text{BrO}] + \\ & k_{33}[\text{Br}][\text{HO}_2] - k_{34}[\text{OH}][\text{HBr}] \end{aligned}$$

It means that the kinetics of HBr, from which  $k_{1b}$  is derived, depend on the initial concentration of HBr in the reactor (first observation point). In this respect, the signal detected at  $m/e = 80$  can be either completely attributed to HBr present in the reactor or partly due to contributions from other species or from the  $\text{HBr}^+$  ion formed in the ion source (as a result of homogeneous or heterogeneous chemical processes, for ex-



**Figure 7.** Example of pseudo-first-order plots of BrO consumption in the reaction with excess OD radicals.

ample). In the above calculations, the signal at  $m/e = 80$  was considered as corresponding to HBr present in the reactor. Thus, the value obtained for  $k_{1b}$  must be considered as the upper limit of the rate constant. Therefore, only the upper limits for  $k_{1b}$  and  $k_{1b}/k_1$  are recommended from this study

$$k_{1b} < 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1b}/k_1 < 0.03$$

**2. Reaction OD + BrO → Products.** *a. Kinetic Study.* The rate constant of reaction 2 was measured in a similar way to that of the OH + BrO reaction. The kinetics of BrO consumption were monitored in excess of OD radicals. BrO radicals were formed in the reaction of O atoms with excess Br<sub>2</sub> in the central tube of the movable injector. OD radicals were produced through the reactions of D and F atoms (inlet 3) with NO<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O (inlet 4), respectively. When the F + D<sub>2</sub>O reaction was used as a source of OD radicals, NO<sub>2</sub> at concentrations of  $6\text{--}7 \times 10^{13}$  molecules cm<sup>-3</sup> was also added in the reactor (inlet 4) in order to scavenge oxygen atoms. The initial concentrations of BrO radicals were in the range of  $1.5\text{--}2.0 \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup>. The concentrations of the precursor species in the reactor were as follows: [D<sub>2</sub>O] =  $(1\text{--}2) \times 10^{14}$  molecules cm<sup>-3</sup>, and [Br<sub>2</sub>] =  $0.5\text{--}1.0 \times 10^{12}$  molecules cm<sup>-3</sup>. Similar to the study of reaction 1, the pseudo-first-order rate constants,  $k_2' = -d(\ln[\text{BrO}])/dt$ , obtained from the BrO consumption kinetics, were corrected for the contribution of the reaction of BrO with NO. Examples of the corrected pseudo first-order plots obtained at different temperatures in the reactor are shown in Figure 7. All the results obtained for  $k_2$  at the different temperatures of the study are reported in Table 5. The temperature dependence of the rate constant of reaction 2 is also shown in Figure 8. These data provide the following Arrhenius expression:

$$k_3 = (1.7 \pm 0.6) \times 10^{-11} \exp\{(230 \pm 100)/T\} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T = (230\text{--}320) \text{ K}$$

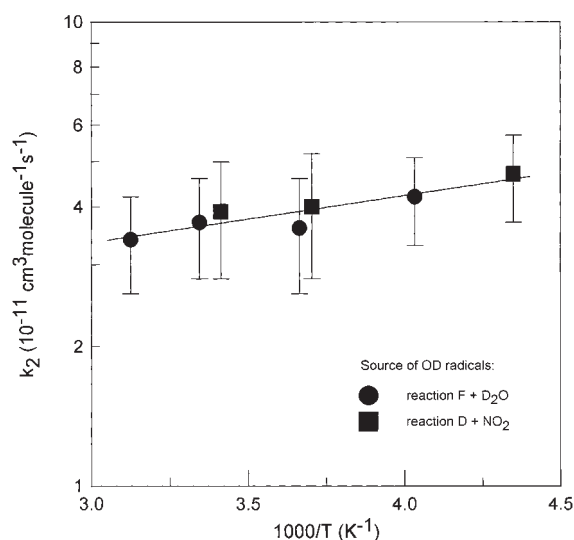
where the quoted uncertainties represent  $2\sigma$ .

*b. Mechanistic Study.* In the mechanistic study of reaction 2, a procedure similar to that described above for reaction 1 was used. The initial reactants, OD and BrO, were formed in a sequence of reactions conducted in different regions of the main

**TABLE 5: Reaction OD + BrO → Products (2): Experimental Conditions and Results for the Measurements of the Reaction Rate Constant**

$T$ (K)	no/exp. <sup>a</sup>	[OD] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	source of OD	$k_1$ <sup>c</sup>
320	8	0.6–8.9	F + D <sub>2</sub> O	$3.4 \pm 0.8$
299	9	0.5–8.2	F + D <sub>2</sub> O	$3.7 \pm 0.9$
293	6	0.7–7.3	D + NO <sub>2</sub>	$3.9 \pm 1.0$
273	8	0.7–8.8	F + D <sub>2</sub> O	$3.6 \pm 0.9$
270	8	0.6–7.9	D + NO <sub>2</sub>	$4.0 \pm 1.0$
248	9	0.4–7.9	F + D <sub>2</sub> O	$4.2 \pm 1.1$
230	6	0.6–3.4	D + NO <sub>2</sub>	$4.7 \pm 1.2$

<sup>a</sup> Number of kinetic runs. <sup>b</sup> Concentrations are in  $10^{12}$  molecules cm<sup>-3</sup>. <sup>c</sup> Rate constants are in  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and errors are the conservative 25% uncertainties, including estimated systematic errors.



**Figure 8.** Reaction OD + BrO → products (2): temperature dependence of the reaction rate constant.

reactor (Figure 2). In region 1, HBr molecules reacted with an excess of atomic fluorine to give Br atoms. D<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> mixture was introduced into the reactor through inlet 4. In reaction zone (2), F atoms were completely consumed by an excess of D<sub>2</sub> and D atoms thus formed reacted with NO<sub>2</sub>, producing OD radicals. Finally, in region 3, Br atoms reacted with ozone to form BrO radicals. The kinetics of OD, BrO, Br, DO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, DOBr, and DBr were observed experimentally. A reaction mechanism used in the simulation of the experimental profiles is shown in Table 6. The kinetic data for deuterium substituted radicals OD and DO<sub>2</sub> were required for the simulation and are very scarce in the literature. However, in recent studies from this laboratory, the kinetic data for the key reactions involved in the OD + BrO chemical system were measured: reactions of DO<sub>2</sub> with BrO<sup>18</sup> and Br<sup>24</sup> and reactions of OD with DBr,<sup>25</sup> OD,<sup>9</sup> and DO<sub>2</sub> [this work]. For all other reactions of OD and DO<sub>2</sub> (which have negligible impact on the fitting procedure), the known kinetic data for analogous reactions of OH and HO<sub>2</sub> were used. The simulation of the experimental runs shows that this mechanism well represents the chemical processes occurring in the reactor (see Figure 9a). As in the previous case, the two parameters  $k_{2a}$  and  $k_{2b}$  were determined from the best fit to the experimental kinetics of OD and DBr, respectively. Figure 9b shows the sensitivity of the simulated profiles of DBr to the  $k_{2b}/k_2$  ratio. All the data obtained for  $k_{2a}$  and  $k_{2b}$  are presented in Table 7, along with the concentrations of OD and BrO used. The initial concentrations of the other species were as follows: [O<sub>3</sub>] =  $3.3\text{--}9.0 \times 10^{14}$ , [Br<sub>2</sub>] =  $4.3\text{--}11.9 \times 10^{12}$ , [NO] =  $1.0\text{--}$

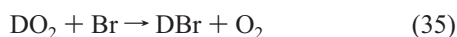
**TABLE 6: Measurements of the Rate Constant of the Reaction  $\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$  (2b): Mechanism Used in the Computer Simulations**

reaction	<sup>a</sup> rate constant	ref
$\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$	$k_{2b}$ , varied	
$\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{DO}_2$	$k_{2a}$ , varied	
$\text{OD} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.8 \times 10^{-11}$	this work
$\text{DO}_2 + \text{BrO} \rightarrow \text{DOBr} + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^{-11}$	18
$\text{DO}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$	$3.1 \times 10^{-13}$	24
$\text{DO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OD} + \text{NO}_2^b$	$8.1 \times 10^{-12}$	1
$\text{DO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OD} + 2\text{O}_2^b$	$2.0 \times 10^{-15}$	1
$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$2.1 \times 10^{-11}$	1
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^{-12}$	1
$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$0.5 \times 10^{-12}$	1
$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-12}$	1
$\text{OD} + \text{O}_3 \rightarrow \text{DO}_2 + \text{O}_2^b$	$6.8 \times 10^{-14}$	1
$\text{OD} + \text{DBr} \rightarrow \text{Br} + \text{D}_2\text{O}$	$6.5 \times 10^{-12}$	25
$\text{OD} + \text{OD} \rightarrow \text{O} + \text{D}_2\text{O}$	$4.4 \times 10^{-13}$	9
$\text{O} + \text{OD} \rightarrow \text{D} + \text{O}_2^b$	$3.3 \times 10^{-11}$	1
$\text{O} + \text{DO}_2 \rightarrow \text{OD} + \text{O}_2^b$	$5.9 \times 10^{-11}$	1
$\text{O} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$4.1 \times 10^{-11}$	1
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$9.7 \times 10^{-12}$	1
$\text{D} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OD} + \text{O}_2^b$	$2.9 \times 10^{-11}$	1
$\text{D} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OD} + \text{NO}$	$1.2 \times 10^{-10}$	9
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-14}$	1
$\text{BrO} + \text{wall} \rightarrow \text{loss}$	$3 \text{ s}^{-1}$	this work
$\text{OD} + \text{wall} \rightarrow \text{loss}$	$5 \text{ s}^{-1}$	this work
$\text{DO}_2 + \text{wall} \rightarrow \text{loss}$	$5 \text{ s}^{-1}$	this work

<sup>a</sup> For bimolecular reactions, the units are  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; all rate constants are at  $T = 298 \text{ K}$ . <sup>b</sup> For these reactions, the rate constants of the analogous reactions of OH and HO<sub>2</sub> were used.

$7.1 \times 10^{13}$ , and  $[\text{NO}_2] = 0.4\text{--}1.5 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-3}$ . The mean value of  $k_{2a} = (3.8 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  obtained from six experiments is in excellent agreement with that obtained above more directly:  $k_2 = (3.7 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The analysis of the kinetic runs of DBr shows that 60–80% of DBr formed was due to reaction 2b and that the remaining part resulted from the  $\text{DO}_2 + \text{Br}$  reaction



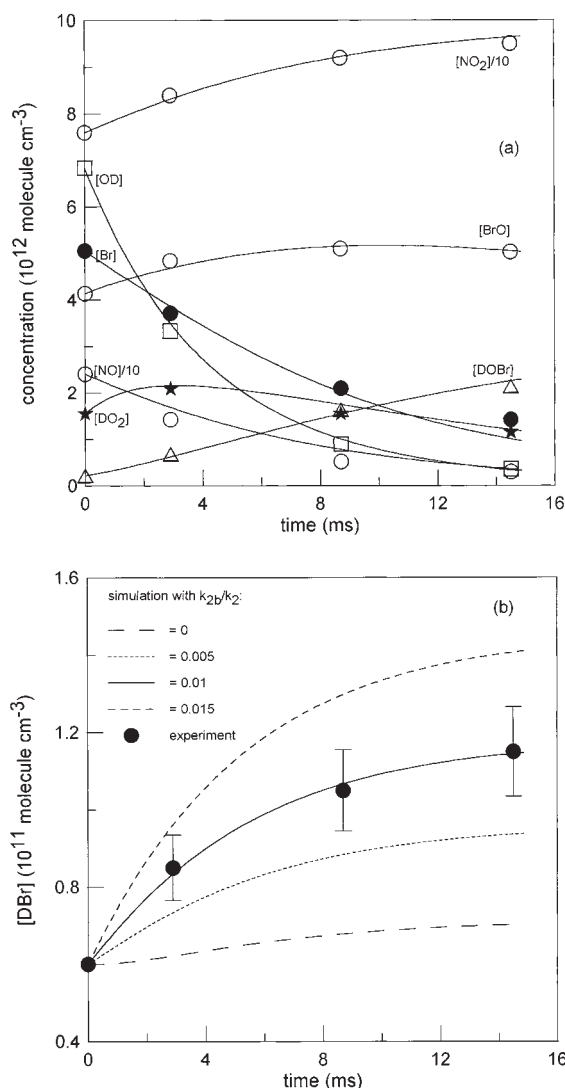
$$k_{35} = 4.9 \times 10^{-12} \exp(-310/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [24]$$

with  $k_{35} = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-13}$  at  $T = 298 \text{ K}$ . Another reaction which could influence the observed kinetics of DBr was reaction 36



$$k_{36} = 5.3 \times 10^{-12} \exp(225/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [25]$$

with  $k_{36} = (6.5 \pm 1.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The sensitivity analysis has shown that the variation of  $k_{35}$  in the limits of the quoted uncertainty led to changes in  $k_{2b}$  within  $\pm 15\%$ . Variation of  $k_{36}$  by a factor of 2 led to the modification of the fitted value of  $k_{2b}$  from  $-10\%$  to  $+30\%$ . It is important to note that the results obtained for  $k_{2b}$  are much less sensitive to the rate constant of the reaction  $\text{OD} + \text{DBr}$  (i.e., less sensitive to the absolute level of DBr concentrations) than those for  $k_{1b}$  to the rate constant of the reaction  $\text{OH} + \text{HBr}$  in the study of  $\text{OH} + \text{BrO}$  reaction. This is due to (i) much lower concentrations of DBr than HBr being detected (lower DBr background) and (ii) the rate constant of the  $\text{OD} + \text{DBr}$  reaction being lower by a factor 1.7 than that of the analogous  $\text{OH} + \text{HBr}$  reaction. Finally, taking into account the results of the sensitivity analysis as well as the accuracy of the measurements of the low



**Figure 9.** Example of experimental (points) and simulated (lines) kinetics for the species detected in the chemical system used for the study of the reaction  $\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$  (2b):  $t = 0$  corresponds to the first observation point at the top of the reaction zone (see text for Figure 9,b).

**TABLE 7. Measurements of the Rate Constant for the Reaction  $\text{OD} + \text{BrO} \rightarrow \text{DBr} + \text{O}_2$  (2b): Experimental Conditions and Results**

no	$[\text{OD}]^a$	$[\text{BrO}]^a$	$k_{2a}/10^{-11}{}^b$	$k_{2b}/10^{-13}{}^b$
1	3.6	10.6	$3.1 \pm 0.7$	$3.1 \pm 0.8$
2	6.8	4.1	$3.8 \pm 0.6$	$3.5 \pm 0.3$
3	6.9	3.1	$3.9 \pm 0.2$	$3.8 \pm 0.2$
4	8.3	4.4	$3.9 \pm 0.7$	$3.0 \pm 0.3$
5	8.7	2.3	$3.6 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.2$
6	9.5	3.5	$4.7 \pm 0.6$	$4.6 \pm 0.3$

<sup>a</sup> Concentrations are in  $10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ , and the concentrations represent those measured at the top of the reaction zone (first observation point). <sup>b</sup> Rate constants are in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and the uncertainties are 95% confidence limits on the fitting procedure.

concentrations of DBr, we recommend the following value of  $k_{2b}$  at  $T = 298 \text{ K}$  from this study (rather than an upper limit)

$$k_{2b} = (3.7 \pm 1.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(where uncertainty represent 95% confidence limits and includes estimated systematic errors). This corresponds to the following

value of the branching ratio for DBr-forming channel of reaction 2

$$k_{2b}/k_2 = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{-2}$$

**3. Reaction OD + DO<sub>2</sub> → D<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>.** This reaction has been investigated as a part of the OD + BrO reaction study. Kinetic information on reaction 3 was needed for the simulation of the experimental data in the mechanistic study of reaction 2, as this reaction has a direct impact on the kinetics of the two key species involved in DBr formation and consumption (OD and DO<sub>2</sub>).

Reaction of F atoms with excess D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O mixture (30% D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in D<sub>2</sub>O) was used to form DO<sub>2</sub> and OD radicals

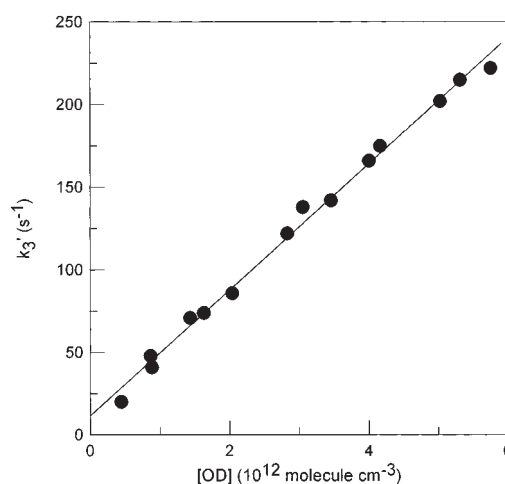


Other active species which could be produced in these sources of the radicals were O and D atoms, resulting from the secondary reactions



To avoid any complication which could arise from the secondary chemistry initiated by O and D atoms, we added NO<sub>2</sub> into the reactor ([NO<sub>2</sub>] = 0.5–1.0 × 10<sup>14</sup> molecules cm<sup>-3</sup>), which led to scavenging of the O and D atoms through reactions 27 and 7, respectively. Thus, the reactive species entering the reactor from the source of the radicals were OD, DO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. All these species were detected and quantified by mass spectrometry. Under the experimental conditions used, an excess of OD over DO<sub>2</sub> was always observed, and the rate constant of reaction 3 was determined from the kinetics of DO<sub>2</sub> consumption. The observed decays of DO<sub>2</sub> were due to the following processes: reaction 3 with OD, reaction 23 with NO, and heterogeneous loss of DO<sub>2</sub> radicals (*k<sub>w</sub>*). Therefore, the pseudo-first-order rate constant determined from the exponential fit to the experimental kinetics of DO<sub>2</sub> consumption was *k<sub>3</sub>'*<sub>measured</sub> = *k<sub>3</sub>*[OD] + *k<sub>23</sub>*[NO] + *k<sub>w</sub>*. The values of *k<sub>3</sub>'*<sub>measured</sub> were corrected for the axial and radial diffusion of DO<sub>2</sub>. The diffusion coefficient of DO<sub>2</sub> in He was calculated from that of O<sub>2</sub> in He.<sup>20</sup> The corrections were less than 7%. The contribution of reaction 23, *k<sub>23</sub>*[NO], could be easily extracted (the concentration of NO in the reactor was measured, and for *k<sub>23</sub>*, the value of the rate constant for the analogous HO<sub>2</sub> + NO reaction was used: 8.1 × 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). The maximum correction on *k<sub>3</sub>'*<sub>measured</sub> due to this contribution was 12%. The results thus obtained for *k<sub>3</sub>'* = *k<sub>3</sub>*[OD] + *k<sub>w</sub>* are presented in Figure 10. The variation of the initial concentration of OD radicals was achieved by variation of the concentrations of D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O and F atoms. A consumption (up to 50% in a few kinetic runs) of the excess reactant, OD radicals, was observed. Concentrations of OD shown in Figure 10 are the mean values of [OD] along the reaction zone. Linear fit to the experimental data presented in Figure 10 provides the following value of the rate constant for OD + DO<sub>2</sub> reaction at *T* = 298 K:

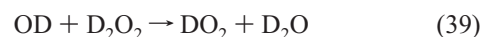
$$k_3 = (3.8 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



**Figure 10.** Reaction OD + DO<sub>2</sub> → products (3): pseudo-first-order plot of DO<sub>2</sub> consumption in reaction with excess OD radicals.

(where uncertainty represent 95% confidence limits and includes estimated systematic errors).

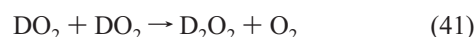
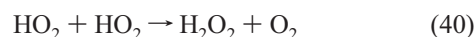
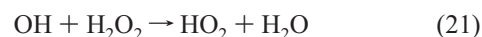
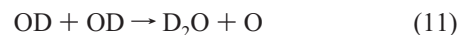
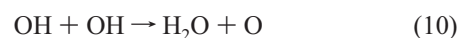
The presence of D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the reactor could lead to the regeneration of DO<sub>2</sub> radicals in reaction 39



$$k_{39} = (6.0 \pm 1.0) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } T = 298 \text{ K [34].}$$

However, under the experimental conditions used ([D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ≈ 1.0 × 10<sup>12</sup> and [DO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = (0.5–1.0) × 10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-3</sup>), the ratio *k<sub>39</sub>*[D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/*k<sub>3</sub>*[DO<sub>2</sub>] was always ≪ 1; i.e., the rate of DO<sub>2</sub> consumption by OD was always much higher than the rate of its formation in reaction of OD with D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Thus, the possible impact of this DO<sub>2</sub> regeneration on the results of the measurements of *k<sub>3</sub>* can be neglected considering the uncertainty given for *k<sub>3</sub>*.

The value of *k<sub>3</sub>* can be compared with that for the analogous reaction between OH and HO<sub>2</sub> radicals: *k<sub>31</sub>* = (1.1 ± 0.3) × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at *T* = 298 K.<sup>1</sup> The isotopic effect is *k<sub>31</sub>*/*k<sub>3</sub>* ≈ 2.9. It is interesting to compare the observed kinetic isotope effect with that known for the reactions OH + OH, OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>



The isotopic effects determined for these reactions—*k<sub>10</sub>*/*k<sub>11</sub>* = 3.2 [9], *k<sub>21</sub>*/*k<sub>39</sub>* = 3.3 [34], and *k<sub>40</sub>*/*k<sub>41</sub>* = 2.8 [35] and 3.3 [36]—are similar to that observed in the present study: *k<sub>31</sub>*/*k<sub>3</sub>* ≈ 2.9.

## Discussion

Reaction 1 between OH and BrO has been investigated in only one previous study by Bogan et al.<sup>8</sup> These experiments were also carried out in a discharge flow system with beam-

sampling mass spectrometry. The rate constant for reaction 1 was obtained from the numerical simulation of the observed temporal profiles of BrO. The value found for  $k_1$  was  $(7.5 \pm 4.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 300 \text{ K}$  and 1 Torr total pressure. This value is higher than that measured in the present study by a factor of 2, although the two values overlap considering the relatively high uncertainty range given in ref 8. The reaction between OD and BrO radicals has been investigated for the first time in the present study. Similar data were obtained for the rate constants of reactions 1 and 3. A negligible isotopic effect could be expected for the studied reactions, since the OH(OD) bond is not involved in the chemical transformation.

To our knowledge, no experimental mechanistic study of the OH + BrO reaction has been carried out previously. However, this reaction has been the subject of a recent theoretical study of Sumathi and Peyerimhoff.<sup>37</sup> HOOBr was found to be the most stable isomer (33.8 kcal mol<sup>-1</sup> below the reactants) of the adducts which can be formed from the OH and BrO association. It was also shown that the barrier for the HBr formation from this adduct is very high ( $\sim 39 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the HOOBr intermediate). As a result, the HBr formation in the reaction OH + BrO was predicted to be of importance only at temperatures above 2000 K. This is in disagreement with the present study where HBr (at least DBr in reaction 2) formation in reaction 1 was unambiguously observed at  $T = 298 \text{ K}$ .

The atmospheric implications of the present kinetic data can be briefly discussed. The potential role of the reaction OH + BrO has already been investigated in two modeling studies,<sup>5,6</sup> where it was shown that even with a very low yield of HBr (1–2%<sup>5</sup> and 2–3%<sup>6</sup>), reaction 1b should be the dominant source of HBr at altitudes between 20 and 35 km. Moreover, this will reconcile model calculations with the results of stratospheric HBr observations.<sup>7,38,39</sup> In both studies (refs 5 and 6), the rate constant  $k_1 = 7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  measured by Bogan et al.<sup>8</sup> was used in the calculations. That means that 1% yield of HBr corresponded to the partial rate constant  $k_{1b} = 7.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . This value can be compared with the experimental value obtained in the present study:  $k_{1b} < 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . As one can see, the experimental upper limit for  $k_{1b}$  does not contradict with that proposed by Chipperfield et al.<sup>5</sup> to account for the difference between the measured and calculated HBr profiles. A comparison can be also made with the experimental data obtained for the OD + BrO reaction. However, in this case, two assumptions should be made: the branching ratio for HBr formation in OH + BrO reaction is independent of temperature and similar to that for the DBr-forming channel of the reaction OD + BrO. These assumptions seem to be reasonable, considering that they hold for the analogous reactions of ClO radicals with OH and OD.<sup>40,41</sup> Thus, the 1% yield of DBr measured in the present work and the value of the total rate constant  $k_1 \approx 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (at  $T = 220\text{--}230 \text{ K}$ ) gives  $k_{1b} \approx 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at altitudes of 20–35 km. This value is lower than that used in the model calculations ( $k_{1b} = 7.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>5</sup> by a factor 1.5, although both values overlap if the uncertainty of 50% on the branching ratio  $k_{2b}/k_2$  is considered. In conclusion, the present work gives an experimental evidence for the occurrence of HBr formation in the OH + BrO reaction. However, the impact of this reaction on the total HBr budget in the stratosphere seems to be less important than currently predicted by the models due to (i) a lower value for the total rate constant than that used in the

calculations and (ii) the value of the branching ratio for HBr formation (1%), which is the low limit of the range proposed by the models (1–3%). Finally, it is difficult to make definitive conclusion from this work if the additional HBr source from the OH + BrO reaction, although significant, will be sufficient to explain the difference between current modeled and observed stratospheric HBr concentrations, since the uncertainties on the kinetic data obtained here and the existing numerical simulations overlap.

**Acknowledgment.** This study is a part of the project funded by the European Commission within the «Environment and Climate» Program (Contract ENV - CT97 - 0576, “COBRA”).

## References and Notes

- (1) De More, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*; NASA, JPL; California Institute of Technology: Pasadena, CA, 1997.
- (2) Hills, A. J.; Howard, C. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4458.
- (3) Bedjanian, Y.; Riffault, V.; Le Bras, G. *Int. J. Chem. Kinet.*, submitted for publication.
- (4) Bedjanian, Y.; Le Bras, G.; Poulet, G. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 233.
- (5) Chipperfield, M. P.; Shallcross, D. E.; Lary, D. J. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 3025.
- (6) Chartland, D. J.; McConnell, J. C. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 55.
- (7) Nolt, I. G.; Ade, P. A. R.; Alboni, F.; Carli, B.; Carlotti, M.; Cortesi, U.; Epifani, M.; Griffin, M. J.; Hamilton, P. A.; Lee, C.; Lepri, G.; Mencaraglia, F.; Murray, A. G.; Park, J. H.; Park, K.; Raspollini, P.; Ridolfi, M.; Vanek, M. D. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 281.
- (8) Bogan, D. J.; Thorn, R. P.; Nesbitt, F. L.; Stief, L. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14838.
- (9) Bedjanian, Y.; Le Bras, G.; Poulet, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7017.
- (10) Stevens, P. S.; Brune, W. H.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4068.
- (11) Persky, A.; Kornweitz, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *29*, 68.
- (12) Bedjanian, Y.; Le Bras, G.; Poulet, G. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 698.
- (13) Nicovich, J. M.; Wine, P. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 379.
- (14) Edrei, R.; Persky, A. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 265.
- (15) Walther, C. D.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 403.
- (16) Glaschick-Schimpf, I.; Leiss, A.; Monkhouse, P. B.; Schurath, U.; Becker, K. H.; Fink, E. H. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *67*, 318.
- (17) Wada, Y.; Takayanagi, T.; Umemoto, H.; Tsunashima, S.; Sato, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4896.
- (18) Bedjanian, Y.; Riffault, V.; Le Bras, G.; Poulet, G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3167.
- (19) Kaufman, F. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4909.
- (20) Morrero, T. R.; Mason, E. A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 3.
- (21) Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Frizzell, D.; Hampson, R. F. *NIST Chemical Kinetics Data Base*, ver. 17-2Q98; NIST Standard Reference Data: Gaithersburg, MD, 1998.
- (22) Bossard, A. R.; Singleton, D. L.; Paraskevopoulos, G. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 609.
- (23) Gilles, M. K.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 417.
- (24) Bedjanian, Y.; Riffault, V.; Le Bras, G.; Poulet, G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 573.
- (25) Bedjanian, Y.; Riffault, V.; Le Bras, G.; Poulet, G. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* **1999**, *128*, 15.
- (26) Toohey, D. W.; Brune, W. H.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1215.
- (27) Laverdet, G.; Le Bras, G.; Mellouki, A.; Poulet, G. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 430.
- (28) Ravishankara, A. R.; Wine, P. H.; Langford, A. O. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 479.
- (29) Jourdain, J. L.; Le Bras, G.; Combourieu, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *78*, 483.
- (30) Cannon, B. D.; Robertshaw, J. S.; Smith, I. W. M.; Williams, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 380.
- (31) Ravishankara, A. R.; Wine, P. H.; Wells, J. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 447.

- (32) Sims, I. R.; Smith, I. W. M.; Clary, D. C.; Bocherel, P.; Rowe, B. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1748.
- (33) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossy, M. J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 521.
- (34) Vaghjiani, G. L.; Ravishankara, A. R.; Cohen, N. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7833.
- (35) Hamilton, E. J.; Lii, R.-R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 875.
- (36) Sander, S. P.; Peterson, M.; Watson, R. T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1236.
- (37) Sumathi, R.; Peyerimhoff, S. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3973.
- (38) Carlotti, M.; et al. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 3207.
- (39) Johnson, D. G.; Traub, W. A.; Chance, K. V.; Jucks, K. W. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 1373.
- (40) Lipson, J. B.; Elrod, M. J.; Beiderhase, T. W.; Molina, L. T.; Molina, M. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2665.
- (41) Lipson, J. B.; Beiderhase, T. W.; Molina, L. T.; Molina, M. J.; Olzmann, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6540.

# Temperature-Dependent Rate Coefficients and Theoretical Calculations for the OH + Cl<sub>2</sub>O Reaction

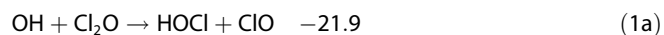
Véronique Riffault,<sup>[a, b, c]</sup> Jared M. Clark,<sup>[d]</sup> Jaron C. Hansen,<sup>[d]</sup> A. R. Ravishankara,<sup>[a]</sup> and James B. Burkholder\*<sup>[a]</sup>

Rate coefficients  $k$  for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction are measured as a function of temperature (230–370 K) and pressure by using pulsed laser photolysis to produce OH radicals and laser-induced fluorescence to monitor their loss under pseudo-first-order conditions in OH. The reaction rate coefficient is found to be independent of pressure, within the precision of our measurements at 30–100 Torr (He) and 100 Torr (N<sub>2</sub>). The rate coefficients obtained at 100 Torr (He) showed a negative temperature dependence with a weak non-Arrhenius behavior. A room-temperature rate coefficient of  $k_1(297\text{ K}) = (7.5 \pm 1.1) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$  is obtained, where the quoted uncertainties are  $2\sigma$  and include estimated systematic errors. Theoretical methods are used to examine OH...OCl<sub>2</sub> and OH...ClOCl

adduct formation and the potential-energy surfaces leading to the HOCl + ClO (1a) and Cl + HOCl (1d) products in reaction (1) at the hybrid density functional UMPW1K/6-311++G(2df,p) level of theory. The OH...OCl<sub>2</sub> and OH...ClOCl adducts are found to have binding energies of about 0.2 kcal mol<sup>-1</sup>. The reaction is calculated to proceed through weak pre-reactive complexes. Transition-state energies for channels (1a) and (1d) are calculated to be about 1.4 and about 3.3 kcal mol<sup>-1</sup> above the energy of the reactants. The results from the present study are compared with previously reported rate coefficients, and the interpretation of the possible non-Arrhenius behavior is discussed.

## 1. Introduction

An understanding of the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction [Eqs. (1) with  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$  in kcal mol<sup>-1</sup>]:



including its rate coefficient  $k_1$  as a function of both temperature and pressure and the reaction mechanism, provides a benchmark for studies of other chlorine oxides, such as ClO, OCIO, and ClOCl, that are important to atmospheric chemistry and stratospheric ozone depletion. However, Cl<sub>2</sub>O itself is thought to be of only minor atmospheric significance. The reaction channels listed above may occur on different potential-energy surfaces (PESs) through different reaction intermediates and therefore might be expected to have significantly different temperature- and pressure-dependent behaviors. Accurate values of  $k_1$  over a range of temperatures and pressures would, therefore, provide valuable insight into the mechanism for reaction (1).

The OH + Cl<sub>2</sub>O reaction rate coefficient is also of particular interest for the interpretation of laboratory studies of reaction (2):



HOCl serves as a temporary reservoir for reactive chlorine in the atmosphere and is removed via reaction (2) and UV/Vis photolysis<sup>[1]</sup> [Eq. (3)]:



However,  $k_2$  has proven difficult to measure accurately in the laboratory given the interference from Cl<sub>2</sub>O that is inevitably present because it is in equilibrium with HOCl [Eq. (4)]:



[a] Prof. V. Riffault, Dr. A. R. Ravishankara, Dr. J. B. Burkholder  
Earth System Research Laboratory, Chemical Sciences Division  
National Oceanic and Atmospheric Administration  
325 Broadway, Boulder, CO 80305-3328 (USA)  
Fax: (+1) 303 497 5373  
E-mail: James.B.Burkholder@noaa.gov

[b] Prof. V. Riffault  
Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences  
University of Colorado, Boulder, CO 80309 (USA)

[c] Prof. V. Riffault  
Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement  
941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex (France)

[d] J. M. Clark, Prof. J. C. Hansen  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Brigham Young University, Provo, Utah 84602 (USA)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201000420>.

where  $K_{\text{eq}}(298\text{ K}) = 0.09$ ,<sup>[2]</sup> and the fact that Cl<sub>2</sub>O reacts more efficiently with the OH radical than HOCl. The current recommendation for  $k_2(298\text{ K})$  is  $5.6 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ; however, the JPL 06-2 estimated uncertainty in this value is a factor of three.<sup>[2]</sup>

There are several studies of the rate coefficient for reaction (1) at low pressure available in the literature with reported values of  $k_1(298\text{ K})$  ranging from  $6.5 \times 10^{-12}$  to  $9.4 \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> reported a pressure dependence in  $k_1(298\text{ K})$  for pressures in the range of 1–4 Torr (He) with values of  $(6.5 \pm 0.8) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$  at 1 Torr and  $(8.1 \pm 0.4) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$  at 4 Torr. There are currently no rate coefficient data available at pressures greater than 4 Torr. Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> and a more recent study by Hansen et al.<sup>[4]</sup> reported measurements of the temperature dependence of  $k_1$  in the ranges of 236–383 K and 223–307 K with  $E/R$  values of  $-420 \pm 170$  and  $-100 \pm 92\text{ K}$ , respectively.

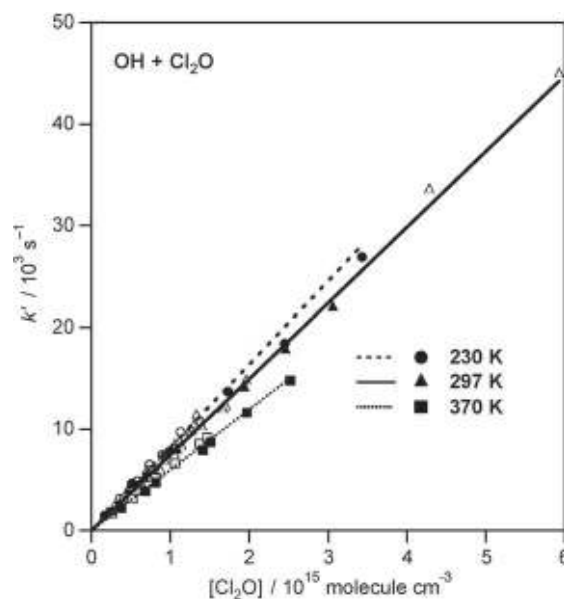
Herein, we report rate-coefficient measurements for reaction (1) as a function of temperature (230–370 K) at pressures of 30–100 Torr (He) and 100 Torr (N<sub>2</sub>, at 297 K) to reduce the overall uncertainties in  $k_1(T)$  and to further evaluate the pressure and temperature dependence of this reaction. Rate coefficients were measured by a pulsed laser photolysis/laser-induced fluorescence (PLP-LIF) technique under pseudo-first-order conditions in OH. An extension of the theoretical methods presented by Hansen et al.<sup>[4]</sup> was used in this work to gain further insight into the potential-energy surfaces for reaction (1) and the product channels.

## 2. Results and Discussion

The rate coefficient  $k_1(T)$  for reaction (1) was determined by measuring the loss of the OH radical, detected by laser-induced fluorescence (LIF), in the presence of excess Cl<sub>2</sub>O. OH

radicals were produced by pulsed laser photolysis (PLP) and rate coefficients were measured over a range of temperature (230–370 K) and pressure (30–100 Torr, He; 100 Torr N<sub>2</sub> at 297 K) under pseudo-first order conditions in OH. Table 1 summarizes the experimental conditions and rate coefficients for reaction (1) obtained in this study for eight temperatures between 230 and 370 K and pressures of 30, 50, and 100 Torr.

Figure 1 shows representative experimental  $k'$  versus [Cl<sub>2</sub>O] data obtained at 297 K and the temperature extremes of our study, 230 and 370 K. The figure illustrates the high precision of the experimental data and independence of  $k'$  over the



**Figure 1.** Summary of first-order rate-coefficient data for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction at 230 (circles), 297 (triangles), and 370 K (squares) for pressures of 30 and 50 Torr (solid symbols) and 100 Torr (open symbols) of He. The symbol size is representative of the uncertainty in the measured  $k'$  values. The lines are weighted linear least-squares fits of  $k'$  versus [Cl<sub>2</sub>O] at 100 Torr (He).

**Table 1.** Experimental conditions and rate coefficients  $k_1(T)$  obtained for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction.

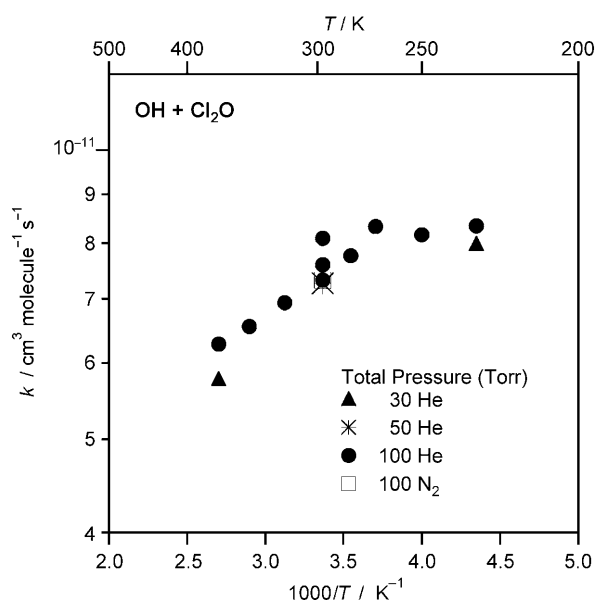
$T$ [K]	Pressure [Torr]	Bath gas	Photolysis laser fluence [mJ cm <sup>-2</sup> pulse <sup>-1</sup> ]	[OH] <sub>0</sub> <sup>[a]</sup> [10 <sup>11</sup> molecule cm <sup>-3</sup> ]	$\nu$ [cm s <sup>-1</sup> ]	[Cl <sub>2</sub> O] [10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup> ]	No. of exp.	Range of $k'$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_1(T)$ <sup>[b]</sup> [10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
230	29.8–30.1	He	2.0–2.9	0.22–0.42	11.0–15.9	1.68–34.3	6	1456–25 891	7.95 ± 0.12
230	99.7–100.5	He	1.8–2.2	0.21–0.48	12.7–13.1	3.55–13.7	7	3115–10 756	8.33 ± 0.08
250	98.2–101.2	He	2.3–2.7	0.63–2.9	14.6–14.8	2.68–19.1	8	2330–15 260	8.16 ± 0.08
270	98.8–101.1	He	2.5–2.9	1.7–7.3	16.1–17.0	2.59–15.6	8	2213–13 302	8.32 ± 0.10
282	98.3–100.1	He	2.4–2.6	1.0–2.3	6.7–6.9	4.77–20.3	6	3913–15 241	7.76 ± 0.06
297	99.3–102.0	He	2.6–4.2	1.8–4.3	6.5–19.3	2.83–12.2	8	2319–9781	7.59 ± 0.08
297	98.6–100.7	N <sub>2</sub>	1.5–2.0	0.92–1.6	13.5–14.5	2.53–59.3	9	1788–44 891	7.26 ± 0.10
297 <sup>[c]</sup>	99.0–100.2	He	1.2–1.4	0.70–1.1	14.8–15.1	2.05–13.5	7	1705–11 315	8.09 ± 0.10
297 <sup>[d]</sup>	100.0–101.3	He	3.9	–	6.4–6.5	6.28–19.6	4	4653–14 717	7.32 ± 0.06
297	49.7–50.8	He	2.2–2.5	0.76–0.88	16.8–17.1	6.73–30.6	5	5064–21 914	7.31 ± 0.08
320	99.3–100.6	He	2.5–2.7	0.6–1.20	13.4–13.7	2.53–18.6	7	1895–12 724	6.93 ± 0.10
345	99.6–101.3	He	2.0–2.3	0.42–0.48	14.1–14.4	2.58–19.0	7	1747–12 358	6.55 ± 0.12
370	30.0–30.4	He	1.9–2.8	0.46–0.81	17.9–20.0	3.75–25.2	7	2241–14 789	5.75 ± 0.10
370	99.5–100.5	He	2.5–3.2	0.30–0.76	15.3–15.5	2.64–14.7	6	1704–9180	6.28 ± 0.12

[a] [OH]<sub>0</sub> calculated by using the measured photolysis laser fluence and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration estimated from the intercept of the  $k'$  versus [Cl<sub>2</sub>O] least-squares fit. [b] 2 $\sigma$  precision of the  $k'$  versus [Cl<sub>2</sub>O] fit. [c] UV absorption measurements made after the LIF reactor; [d] 248 nm photolysis of Cl<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O mixture used for the OH radical source.



range of experimental parameters used in our measurements, as given in Table 1: OH radical precursor,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration (varied over a factor of 40), photolysis laser fluence ( $1.2\text{--}4.2\text{ mJ cm}^{-2}\text{ pulse}^{-1}$ ), and gas flow velocity ( $6.4\text{--}20\text{ cm s}^{-1}$ ). Rate coefficient data obtained at a given temperature and pressure were combined in the final analysis to determine  $k_1$ . For temperatures up to 297 K, no dependence on pressure was observed in  $k_1(T)$ , within the precision of the measurements, for pressures between 30 and 100 Torr (He,  $\text{N}_2$ ). The room-temperature value obtained was  $k_1(297\text{ K}) = (7.46 \pm 0.05) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , where the quoted uncertainty is the  $2\sigma$  precision of the least-squares fit of the data to Equation (10) (see the Experimental Section). At 370 K, a slight decrease in  $k_1$  was obtained when the total pressure (He) was decreased from 100 to 30 Torr; the decrease falls just outside the combined uncertainty in the precision of the measurements. Note, however, that the range of rate coefficients measured at 297 K, where the majority of the experimental parameter tests were performed, was larger than the difference observed at 370 K between 30 and 100 Torr. The possible pressure dependence is discussed further below.

Figure 2 summarizes the temperature dependence of the reaction rate coefficient ( $k_1(T)$  versus  $1000/T$ ) for reaction (1). Between 270 and 370 K the obtained rate coefficient data show a



**Figure 2.** Temperature dependence of rate coefficient for the OH +  $\text{Cl}_2\text{O}$  reaction obtained in this work. The symbol size represents the  $2\sigma$  uncertainty from the precision of the measurement.

negative temperature dependence with a 50% change in the rate coefficient over this temperature range. At temperatures lower than 270 K the rate coefficient is less dependent on temperature. The weak systematic non-Arrhenius behavior in the rate coefficient data is, however, observable only when viewed in terms of the precision of our measurements; the absolute uncertainties as well as a possible interpretation of the non-Arrhenius behavior in  $k_1$  are discussed below.

We can rule out the possibility that the negative temperature dependence and non-Arrhenius behavior are due to secondary chemistry involving the formation of a species such as a  $\text{Cl}_2\text{O}$  dimer at low temperatures. This is because the observed variation of the measured first-order rate coefficient for OH loss versus  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration was linear at all temperatures included in this study.

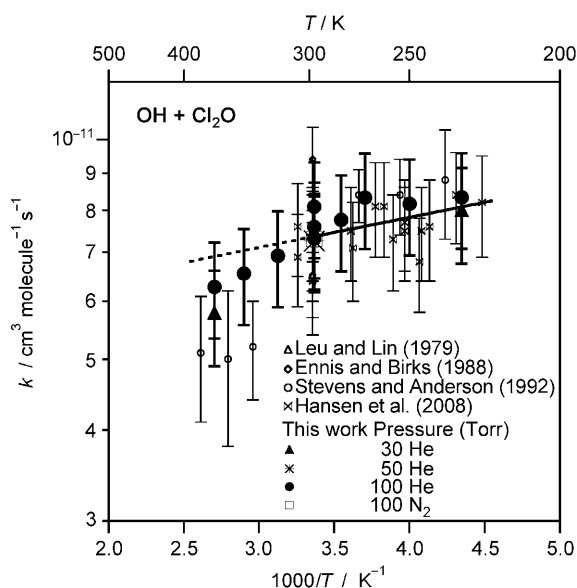
## 2.1. Error Analysis

As demonstrated by the data shown in Figures 1 and 2 and given in Table 1, the overall precision of the rate coefficients reported here is high. The uncertainty in the measured OH decay profiles is estimated to be about 3%. The main source of uncertainty in  $k_1$  in our study was potential systematic uncertainties in the determination of the  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration. The uncertainty in  $[\text{Cl}_2\text{O}]$  was estimated to be less than 7% based on an estimated uncertainty of 5% for the UV absorption cross section of  $\text{Cl}_2\text{O}$  and less than 5% for the on-line absorption measurements. The measured rate coefficients were corrected for contributions from  $\text{Cl}_2$  and HOCl impurities. The overall corrections were always less than 6% of the measured  $k_1$  value. The rate coefficients obtained when the  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration was measured either before or after the LIF reactor were identical within the measurement uncertainty for all temperatures and pressures included in this study. This implies no loss or decomposition of  $\text{Cl}_2\text{O}$  occurred within the LIF reactor. Measurements of rate coefficients performed over a range of initial radical concentrations and  $[\text{Cl}_2\text{O}]/[\text{OH}]_0$  ratios yielded indistinguishable results, that is, second-order radical-radical chemistry did not interfere with the determination of  $k_1$ . The overall uncertainty in the individual  $k_1$  values is estimated to be about 15% at the  $2\sigma$  level, as shown in Figure 3.

## 2.2. Previous Kinetic Studies

Several studies of the rate coefficient for reaction (1) were published prior to our work and are summarized in Table 2. The rate coefficient data from these studies are also included in Figure 3 for comparison with the present results. The previous rate coefficient studies were performed under pseudo-first-order conditions in OH, but the methods and techniques applied differed.

Leu and Lin<sup>[5]</sup> and Ennis and Birks<sup>[6]</sup> reported rate coefficients for reaction (1) at room temperature and low pressure. Leu and Lin<sup>[5]</sup> used a low-pressure [1.7–4.0 Torr (He)] discharge flow technique with OH detected by atomic resonance fluorescence (RF) and reported  $k_1(298\text{ K}) = (6.5 \pm 1.0) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Leu and Lin<sup>[5]</sup> did not report a dependence of the measured rate coefficient on pressure over the range of pressures used in their study. The  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration was measured in their study by UV spectrometry. Ennis and Birks<sup>[6]</sup> used a discharge flow/RF technique with mass spectrometric detection of the  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration and reported  $k_1(298\text{ K}) = (9.4 \pm 1.0) \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$  at 1.8 Torr (He). The  $\text{Cl}_2\text{O}$  concentration was calibrated by using a  $\text{Cl}_2\text{O}/\text{He}$  mixture prepared manometrically off-line. The error limits



**Figure 3.** Comparison of temperature-dependent rate-coefficient data  $k_1(T)$  for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction. This work (solid symbols), Leu and Lin<sup>[5]</sup> ( $\Delta$ ), Ennis and Birks<sup>[6]</sup> ( $\diamond$ ), Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> ( $\circ$ ), and Hansen et al.<sup>[4]</sup> ( $\times$ ). The solid line is a least-squares fit to the data from this work, Hansen et al.,<sup>[4]</sup> and Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> for temperatures  $\leq 300$  K;  $k_1(T \leq 300 \text{ K}) = (5.35 \pm 0.7) \times 10^{-12} \exp[(95 \pm 65)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  where the error limits are  $2\sigma$  (95% confidence level) of the fit. The dashed line is an extrapolation of the fit to higher temperatures.

quoted here for both these studies are at the 95% confidence interval of the measurement precision as quoted by the authors. The Ennis and Birks<sup>[6]</sup> value is about 45% greater than that of Leu and Lin<sup>[5]</sup> and falls outside the combined error limits of these two studies.

Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> subsequently reported the rate coefficient for reaction (1) to have a negative temperature dependence. Rate coefficients were measured over the temperature range 236–383 K at pressures of 1, 2, and 4 Torr (He). The Cl<sub>2</sub>O concentration was measured on-line by UV absorption at 254 nm using an absorption cross section of  $1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ . They reported a pressure dependence in the rate coefficient at room temperature that was not observed in the earlier studies; the rate coefficient increased

about 25% from 1 to 4 Torr. In their study, rate coefficients were not measured as a function of pressure at temperatures other than 298 K. They report  $k_1(T) = (1.7 \pm 0.8) \times 10^{-12} \exp[(420 \pm 170)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_1(298 \text{ K}) = (7.4 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 2 Torr (He). Hansen et al.<sup>[4]</sup> reported a low-pressure kinetic study of Reaction (1) that used a discharge flow technique with mass spectrometry combined with RF detection of OH. The Cl<sub>2</sub>O concentration was measured by mass spectrometry that was calibrated by using 1) manometrically prepared Cl<sub>2</sub>O/He standard mixtures and 2) chemical titration of Cl<sub>2</sub>O with Br atoms and quantification of the BrCl reaction product. The calibration methods agreed to within 6%. Rate coefficients were measured over the temperature range 223–307 K at about 1 Torr (He) total pressure. They report  $k_1(T) = (5.1 \pm 1.5) \times 10^{-12} \exp[(100 \pm 92)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_1(298 \text{ K}) = (7.1 \pm 1.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , where the quoted uncertainties are at the  $2\sigma$  level. Their room-temperature value at 1 Torr falls near the middle of the Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> values, which were measured between 1 and 4 Torr (He). Overall, there is reasonable agreement among the various studies of  $k_1$ , as shown in Figure 3, with the exception of the Ennis and Birks<sup>[6]</sup> room-temperature value, which lies slightly outside the estimated  $2\sigma$  range of uncertainty of the present work.

An objective of the present work was to evaluate the possible pressure dependence of reaction (1). For temperatures up to 297 K, the rate coefficient data obtained in this work and in previous studies, which cover the pressure range between 1 and 100 Torr (He), are in fairly good agreement, well within the combined uncertainties of the measurements. Any pressure dependence of reaction (1) is therefore less than the estimated accuracy of the rate coefficient measurements of about 15% over this range of pressure and temperature. In the present work, there was no significant difference ( $< 5\%$ ) in the rate coefficients obtained at 100 Torr and 297 K when He and N<sub>2</sub> collision partners were used. This provides additional evidence that reaction (1) is either independent of pressure or at its high-pressure limit at 100 Torr and 297 K. For temperatures above 297 K, where a pressure-dependent reaction may more clearly show a dependence on pressure, the available rate coefficient data suggests the possibility of a weak pressure dependence

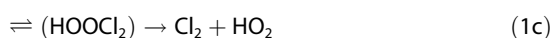
**Table 2.** Summary of rate coefficient studies for the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction,  $k_1$ .

$T$ [K]	Pressure [Torr]	Bath gas	Technique	$k_1(298 \text{ K})$ [ $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$A$ [ $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$E/R$ [K]	Ref.
298	1.68–4.02	He	DF/RF/UV	$6.5 \pm 1.0^{[a]}$	–	–	[5]
298	1.8	He	DF/RF/MS	$9.4 \pm 1.0^{[a]}$	–	–	[6]
236–383	2	He	LMR/RF/UV	$7.4 \pm 0.6^{[a]}$	$1.7 \pm 0.8^{[a]}$	$-420 \pm 170^{[a]}$	[3]
298	1	He	–	$6.5 \pm 0.8^{[a]}$	–	–	[3]
298	4	He	–	$8.1 \pm 0.4^{[a]}$	–	–	[3]
223–307	1	He	DF/RF/MS	$7.1 \pm 1.1^{[a]}$	$5.1 \pm 1.5^{[a]}$	$-100 \pm 92^{[a]}$	[4]
230–370	30–100	He, N <sub>2</sub>	PLP-LIF/UV	$7.46 \pm 1.1^{[b]}$	$3.98 \pm 0.6^{[b]}$	$-180 \pm 40^{[a]}$	This work

[a] Reported  $2\sigma$  (95% confidence interval) uncertainty of the measurement precision. [b]  $2\sigma$  uncertainty including estimated systematic errors. DF: discharge flow; RF: resonance fluorescence; UV: ultraviolet absorption spectrometry, used to measure the Cl<sub>2</sub>O concentration; MS: mass spectrometry, used to measure the Cl<sub>2</sub>O concentration; LMR: laser magnetic resonance; PLP-LIF: pulsed laser photolysis/laser-induced fluorescence.

of reaction (1). The present study, performed at 30 and 100 Torr, and that of Stevens and Anderson at 2 Torr are the only studies to report rate coefficient data for temperatures above 307 K. As shown in Figure 3, there is a systematic decrease in the rate coefficient with decreasing pressure [25% decrease at 370 K between 100 and 2 Torr (He)]. The difference in the measured rate coefficients, however, falls within the combined uncertainties of the individual measurements and makes identification of pressure dependence uncertain. An Arrhenius-expression extrapolation of the low-temperature data establishes a reasonable upper limit for the high-pressure rate coefficient at the higher temperatures (Figure 3). The upper limit is about 10% greater than our 370 K value measured at 100 Torr (He). At this time, the experimental data alone do not have the accuracy needed to resolve the issue of pressure dependence as a possible explanation of the observed systematic differences in the measured rate coefficients as a function of pressure and the weak non-Arrhenius behavior. Additional rate coefficient measurements at higher temperatures than included in the present study and over a range of pressures would be useful. The theoretical calculations for reaction (1) presented below found only weakly bound pre-reactive complexes that are not consistent with a pressure dependent rate coefficient. On the basis of the experimental data alone, however, we can not rule out the possibility that the observed non-Arrhenius behavior is due to reaction (1) not being at the high-pressure limit at 100 Torr for temperatures above 307 K.

On the basis of the magnitude of the pre-exponential parameter of the Arrhenius expression and the negative temperature dependence of  $k_1$  at temperatures above 297 K, reaction (1) may be expected to proceed through the formation of a weakly bound pre-reactive complex.<sup>[4]</sup> Stevens and Anderson<sup>[3]</sup> reported observing curvature in their measured OH decay profiles at high temperature and interpreted this as evidence for the formation of a long-lived reaction intermediate that decomposes to reform OH at high temperatures [channels (1 a)–(1 c) and (1 e)]



Although there is limited experimental information available for the products in reaction (1), the formation of HOCl and ClO is expected to be the dominant product channel.<sup>[3,6]</sup> Channel (1 a) can occur either by an abstraction mechanism or through a four-center cyclic intermediate. Channel (1 b) would involve the formation of a five-center cyclic intermediate. At present there exists no experimental evidence for formation of either HCl or OCIO product in reaction (1). Stevens and Anderson report an upper-limit rate coefficient for channel (1 c), HO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> formation, of  $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 298 K, which makes it a minor reaction pathway (<0.2%). Our rate coefficient measurements are based on the measured loss of

the OH radical and do not provide a direct measure of the reaction product branching ratio. However, in our work there was no experimental evidence, such as curvature in the OH decay profiles at longer reaction times, that would indicate the formation and decomposition of an unstable reaction intermediate at 370 K and pressures above 30 Torr (He). This implies that any adduct formed is either only weakly bound (unstable) or stable on the timescale of our experiments (bond energy  $\geq 16 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Herein, we report an Arrhenius expression describing the rate-coefficient data at temperatures up to 300 K, where the experimental data from this and previous studies clearly establish that reaction (1) is independent of pressure. The Arrhenius expression  $k_1(T \leq 300 \text{ K}) = (5.35 \pm 0.7) \times 10^{-12} \exp[(95 \pm 65)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  was obtained from a linear-least squares fit of the present results combined with those of Hansen et al.<sup>[4]</sup> and Stevens and Anderson.<sup>[3]</sup> The quoted uncertainties are at the  $2\sigma$  level (95% confidence level) where  $\sigma_A = A\sigma_{\ln A}$ . The fit is included in Figure 3 for comparison with the experimental data.

### 2.3. Theoretical Calculations

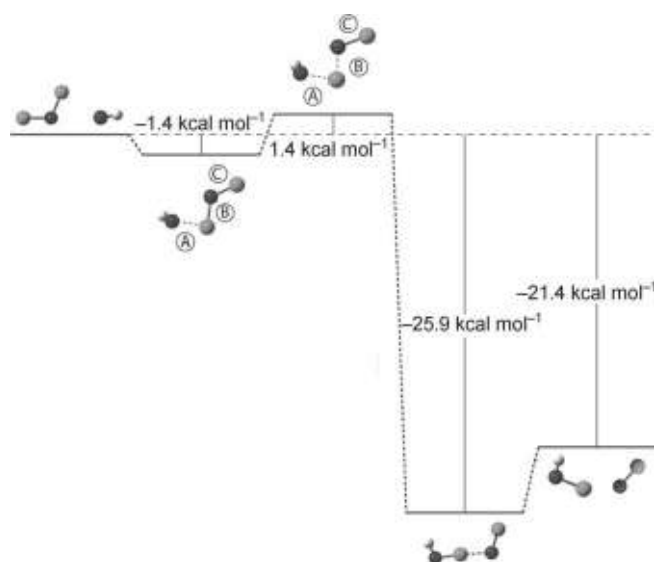
A random constrained sampling (RCS) search of the doublet potential-energy surface of the OH + Cl<sub>2</sub>O reaction revealed two of the possible reaction paths, that is, those leading to the production of ClO + HOCl and ClOOH + Cl as product pairs [Eqs. (1 a) and (1 d)]:



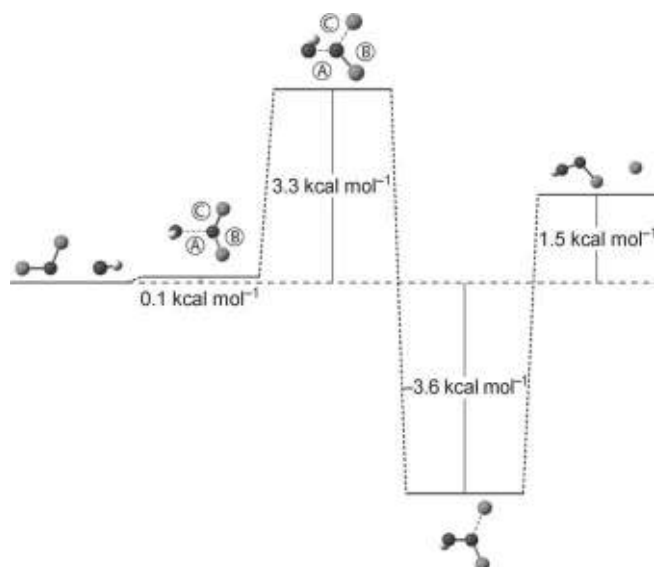
Although the RCS does not explicitly rule out the production of HCl + OCIO, Cl<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>, and HCl + ClOO as reaction products, none of the 1000 calculations resulted in transition-state structures that would indicate their production. It is of note that product channels (1 d) and (1 e) were not previously considered for this reaction. Francisco et al.<sup>[7]</sup> previously identified HOOC as the lowest energy isomer of HClO<sub>2</sub> and set the HOOC molecule as a model for HOBr.<sup>[8]</sup> In addition, HOOC has been proposed as a product<sup>[9]</sup> in the heterogeneous reaction of the ClO dimer (ClOOCl) with HCl and as a reaction intermediate in the reactions OH + ClO<sup>[10–12]</sup> and HO<sub>2</sub> + Cl.<sup>[13]</sup> To date, no direct experimental evidence for HOOC has been published and it merits future investigation.

On the basis of the optimized geometries, we constructed potential-energy surfaces for reactions (1 a) and (1 d), using energy values calculated at the UMPW1K/6-311++G(2df,p) level with corrections for zero-point energy and basis set superposition error (Figures 4 and 5). For each reaction, the minimum-energy path to products was found to proceed through a pre-reactive complex (PRC), which was calculated to be 1.4 and 0.1 kcal mol<sup>-1</sup> below and above the reactant energy, respectively.

For reaction (1 a) the PRC, shown in Figure 4, is characterized by a loose interaction (A) between one of the chlorine atoms of Cl<sub>2</sub>O and the hydroxyl oxygen atom. In addition, there is vir-



**Figure 4.** Calculated potential-energy surface for the  $\text{OH} + \text{Cl}_2\text{O}$  reaction leading to the formation of  $\text{ClO}$  and  $\text{HOCl}$ . Energies were calculated at the UMPW1K/6-311++G(2df,p) level.



**Figure 5.** Calculated potential-energy surface for the  $\text{OH} + \text{Cl}_2\text{O}$  reaction leading to the formation of  $\text{HOCl}$  and  $\text{Cl}$  products. Energies were calculated at the UMPW1K/6-311++G(2df,p) level.

tually no change in the length of the internal O–Cl bonds (B) and (C) of the  $\text{Cl}_2\text{O}$  molecule. As the reaction progresses through the transition state the length of the newly formed O–Cl bond (A) decreases dramatically ( $2.3 \rightarrow 1.7 \text{ \AA}$ , ca. 26%) along with a significant increase ( $1.8 \rightarrow 2.1 \text{ \AA}$ , ca. 20%) in the participating  $\text{Cl}_2\text{O}$  bond (B) length. The remaining O–Cl bond (C) experiences a small decrease (ca. 7%) in length. The resulting transition state is product-like with bond lengths that are very similar to those of the expected products. The transition-state energy is calculated to be about  $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the energy of the reactants. Exiting from the transition state leads to breaking of an O–Cl bond of  $\text{Cl}_2\text{O}$  and the formation of a

new O–Cl bond to produce  $\text{HOCl}$  and  $\text{ClO}$ . The calculations of the potential-energy surface (PES) suggest that the transition state may first fall into a loosely bound post-reactive complex that is about  $26 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the reactants. The post-reactive complex is separated from products by  $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

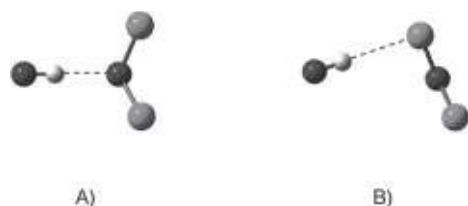
Similar to reaction (1 a), the PRC of reaction (1 d), Figure 5, is also characterized by a loose interaction (A), this time between the oxygen atom of  $\text{Cl}_2\text{O}$  and the hydroxyl oxygen atom with similarly little change in the O–Cl bonds (B and C) lengths of  $\text{Cl}_2\text{O}$ . On passing into the transition state the forming O–O bond (A) length shortens considerably ( $2.4 \rightarrow 1.7 \text{ \AA}$ , ca. 26%) along with an increase ( $1.7 \rightarrow 2.0 \text{ \AA}$ , ca. 13%) in the  $\text{Cl}_2\text{O}$  bond (C) length. The remaining O–Cl bond (B) experiences a small (ca. 7%) decrease in length. The transition state energy is calculated to be  $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the energy of the reactants. Moving the transition state to products leads to breaking of an O–Cl bond (C) of  $\text{Cl}_2\text{O}$  and the formation of a new O–O (A) bond to produce  $\text{HOCl}$  and  $\text{Cl}$ . Calculations suggest the existence of a post-reactive complex that is about  $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the energy of the reactants. A barrier of  $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  separates the post-reactive complex from the products ( $\text{HOCl} + \text{Cl}$ ).

The combination of a pre-reactive complex and low activation barrier for the  $\text{ClO} + \text{HOCl}$  product channel is consistent with the experimentally determined negative temperature dependence observed for the reaction rate coefficient. Decreasing the temperature increasingly favors formation of the weakly stable pre-reactive complex. From this point on the PES, the reaction can then proceed over a small barrier and onto products. The product branching ratio is determined by the competition between the formation of the two pre-reactive complexes and the activation barriers. An ab initio molecular dynamics study of this potential including a calculation of the density of states would offer additional insights into the effects of the pre-reactive complexes and small activation barriers on the temperature dependence and product distribution for this reaction.

Using the NASA/JPL<sup>[2]</sup> recommended heats of formation the overall reaction enthalpy for the formation of  $\text{HOCl} + \text{ClO}$  [reaction (1 a)] is determined to be  $-21.92 \pm 0.14 \text{ kcal mol}^{-1}$  and  $0.88 \pm 0.53 \text{ kcal mol}^{-1}$  for the products  $\text{HOCl} + \text{Cl}$  [reaction (1 d)]. The ab initio reaction enthalpies are calculated to be  $-21.4$  and  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  for reactions (1 a) and (1 d), respectively. The difference between the NASA/JPL recommended values and the calculated values in this work suggests the magnitude of the uncertainty in the reported activation barriers and pre-reactive complex binding energies of the potential-energy surfaces obtained in the present work to be on the order of  $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

At low temperature, the formation of hydrogen-bonded adducts  $\text{OH} \cdots \text{Cl}_2\text{O}$  is a possibility that could influence the overall temperature dependence of the rate coefficient resulting in the observed weak non-Arrhenius behavior in reaction (1). Two adducts,  $\text{OH} \cdots \text{OCl}_2$  and  $\text{OH} \cdots \text{ClOCl}$ , were identified from among 1000 initial geometries by using the UMPW1K/6-311++G(2df,p) method/basis set. The binding energies corrected for zero-point energy and basis set superposition error were calcu-

lated to be surprisingly small ( $-0.20$  and  $-0.19$  kcal mol $^{-1}$ , respectively). The optimized geometries of the two adducts are shown in Figure 6. Second-order perturbative estimates of



**Figure 6.** UMPW1K/6-311++G(2df,p) optimized OH...OCl $_2$  and OH...ClOCl adducts.

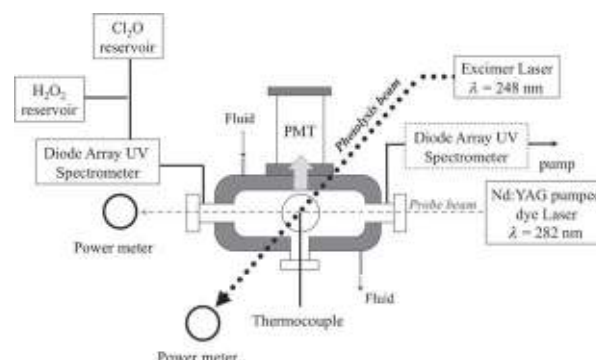
donor–acceptor (bond–antibond) interactions in the natural bond order bases of the adducts indicate that approximately 5% of the stabilization energy that results from adduct formation is a consequence of hydrogen-bonding interactions between the OH radical and Cl $_2$ O. The calculated binding energies are less than  $kT$  at room temperature, and neither of the adducts is likely to exist in appreciable amounts at temperatures greater than 100 K. Rate coefficient measurements at much lower temperatures than included in this study could possibly establish the hypothesis of OH...OCl $_2$  and/or OH...ClOCl adduct formation in reaction (1).

### 3. Conclusions

The interpretation of the mechanism for the reaction of the OH radical with Cl $_2$ O [reaction (1)] and its temperature dependence is complicated by the possibility of a pressure dependence, a non-Arrhenius behavior, and the potential formation of hydrogen-bonded (adduct) intermediates. In this study, high-precision measurements of the rate coefficient made over a range of temperatures (220–370 K) and pressures (30–100 Torr) were used in combination with theoretical calculations to evaluate the reaction mechanism. The rate coefficient data obtained herein—and from previous works—show reaction (1) to be independent of pressure between 1 and 100 Torr (He) at temperatures less than or equal to 297 K. At higher temperatures, a weak but systematic dependence of  $k_1$  on pressure is observed when the present results and available literature data are combined. The theoretical calculations found that the PES leading to the formation of HOCl + ClO [reaction (1 a)] and Cl + HOCl [reaction (1 d)] proceed through very weak pre-reactive complexes. A weak non-Arrhenius behavior was observed within the precision of the present measurements. Theoretical calculations suggest that hydrogen-bonded OH...ClOCl adducts may form at low temperatures, but the weak binding energies (0.20 and 0.19 kcal mol $^{-1}$ ) of the identified complexes suggest they cannot be responsible for a measurable pressure dependence under the experimental conditions of this work. However, the calculated formation of pre-reactive complexes and a low barrier for reaction are consistent with a small negative temperature dependence, as observed in  $k_1(T)$ .

### Experimental Section

The experimental apparatus is shown schematically in Figure 7 and consists of pulsed lasers to produce and detect OH radicals, an LIF reactor, and a diode-array UV spectrometer used to measure the



**Figure 7.** Schematic of the experimental apparatus used to measure the rate coefficient for the OH + Cl $_2$ O reaction  $k_1(T)$  as a function of temperature (230–370 K) and pressure (30–100 Torr). The diode-array spectrometer used to measure the Cl $_2$ O concentration was located either before or after the laser-induced fluorescence reactor during the rate coefficient measurements.

gas-phase concentration of Cl $_2$ O. This section describes the experimental details relevant to the present study.

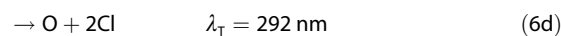
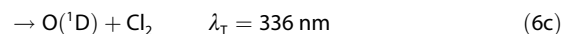
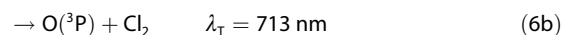
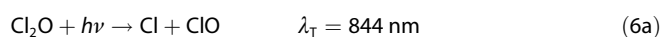
The PLP-LIF technique and the experimental setup have been used extensively in our laboratory in the past, as described elsewhere.<sup>[14]</sup>

The LIF reactor consisted of an approximately 15 cm long jacketed Pyrex reactor with an internal volume of about 150 cm $^3$ . The reaction zone, defined by the overlap of the photolysis and probe laser beams, was at the center of the LIF reactor. A photomultiplier tube (PMT) for OH fluorescence detection was mounted orthogonal to the plane of the laser beams. The LIF reactor temperature was regulated ( $\pm 1$  K) by circulating fluid from a temperature-controlled reservoir through its outer jacket. The temperature of the gas within the reactor was directly measured by a calibrated retractable thermocouple inserted into the reaction zone. The thermocouple was withdrawn during rate coefficient measurements.

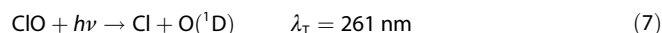
OH radicals were produced by 248 nm excimer (KrF) pulsed laser photolysis of H $_2$ O $_2$  or a mixture of Cl $_2$ O and H $_2$ O. Photolysis of H $_2$ O $_2$  was used for the majority of the rate-coefficient measurements [Eq. (5)]:



in which the quantum yield for OH production is 2.<sup>[2]</sup> OH was also unavoidably produced in the photolysis of Cl $_2$ O/H $_2$ O mixtures in He bath gas. The following reactions (6a)–(6d) account for the observed OH:

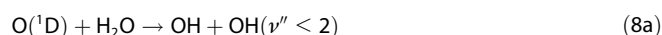


where  $\lambda_T$  is the photolysis threshold at 298 K.<sup>[2]</sup> O(<sup>1</sup>D) can also be produced in the 248 nm photolysis of ClO within the same photolysis laser pulse via channel (7):

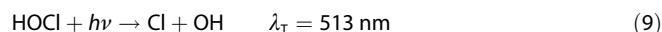


Channel (6a) is the major Cl<sub>2</sub>O photolysis channel at 248 nm. Recently, Zou et al.<sup>[15]</sup> reported a significant yield for three-body channel (6d). The formation of O(<sup>1</sup>D) in this photolysis system is consistent with the observations of Nelson et al.<sup>[16]</sup>

However, the yield for channel (6c) has not been quantified to date. The O(<sup>1</sup>D) produced in the present experiments with photolysis laser fluences of  $< 5 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  reacts primarily with H<sub>2</sub>O under the conditions of our experiments to produce OH radicals [Eqs. (8a) and (8b)]:



where  $k_8(298 \text{ K}) = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the branching ratio for reaction (8a) is 0.95.<sup>[2]</sup> In this system, the photolysis of a minor HOCl impurity [Eq. (9)]:



could also contribute to the initially produced OH radical concentration. The exact source of the OH radical is, however, not critical to our kinetic analysis, since OH was produced essentially instantaneously in comparison to the time constant for its decay.

OH radicals were excited in the A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ← X<sup>2</sup>Π band at 282 nm by using a probe beam from the frequency-doubled output of a pulsed Nd:YAG-pumped dye laser (Rhodamine 6G in CH<sub>3</sub>OH). The probe laser beam passed through the LIF reactor along the axis of the gas flow and its energy was measured with a power meter after the reactor. The laser-induced fluorescence was detected by a PMT after it passed through a band-pass filter (peak transmission at 310 nm with a band pass of 20 nm, FWHM). The PMT signal was averaged (100 laser pulses) at various reaction times ranging from 10 μs to 50 ms with a gated charge integrator and recorded for subsequent analysis. A background signal, which was measured with the photolysis laser blocked, was subtracted from each data point.

The initial OH radical concentration produced by the photolysis laser [OH]<sub>0</sub> was estimated from the measured photolysis laser fluence, the absorption cross section of the OH precursor at the photolysis wavelength, its OH quantum yield, and the precursor concentration. OH radicals are lost by gas-phase reactions with Cl<sub>2</sub>O, impurities in the Cl<sub>2</sub>O sample (mostly Cl<sub>2</sub> and HOCl), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and diffusion out of the reaction volume. The OH decay obeyed the integrated rate expression of Equation (10):

$$\ln\left(\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0}\right) = -(k_1[\text{Cl}_2\text{O}] + k_{12}[\text{Cl}_2] + k_{13}[\text{HOCl}] + k_d)t = -k't \quad (10)$$

where [OH]<sub>t</sub> is the OH concentration at time *t*, and *k<sub>d</sub>* the first-order rate coefficient for OH loss in the absence of the Cl<sub>2</sub>O sample, which is primarily due to reaction of OH with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [when used; Eq. (11)]:



where  $k_{11}(T) = 2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[2]</sup> and diffusion out of the detection volume. *k'* was measured for a range of [Cl<sub>2</sub>O] at each temperature and pressure. The contributions of the reaction of OH with Cl<sub>2</sub> and HOCl [Eqs. (12) and (13)]:



where  $k_{12}(298 \text{ K}) = 6.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{13}(298 \text{ K}) = 5.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[2]</sup> to *k'* were subtracted on the basis of the on-line UV absorption measurements described below. The corrections to *k'* did not exceed 15% and were typically about 5% in measurements with detectable HOCl. *k<sub>1</sub>(T)* was determined from the slope of a least-squares fit of the corrected *k'* versus [Cl<sub>2</sub>O]. Typical values of *k<sub>d</sub>* were in the range 0–400 s<sup>-1</sup>. Values of *k<sub>d</sub>* measured in the absence of Cl<sub>2</sub>O were in good agreement with those determined from the intercept of *k'* versus [Cl<sub>2</sub>O].

The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the LIF reactor was estimated from the observed first-order loss of OH in the absence of other reactants. The concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the LIF reactor was varied in the range (0.4–6.0) × 10<sup>14</sup> molecule cm<sup>-3</sup> over the course of the kinetic measurements but was constant during an individual rate coefficient determination. A few experiments were performed with much higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations of about 2 × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup>. [OH]<sub>0</sub> was estimated to be in the range (0.2–8) × 10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

The Cl<sub>2</sub>O concentration in the LIF reactor was measured on-line at 298 K by UV absorption using a diode-array spectrometer and its well-established absorption cross sections.<sup>[2]</sup> A 100 cm long room-temperature UV absorption cell was positioned in the gas flow either before or after the LIF reactor. The concentrations of HOCl and Cl<sub>2</sub>, the most abundant impurities in the Cl<sub>2</sub>O sample, were determined by analysis of the UV absorption spectrum by using recommended spectra.<sup>[2]</sup> Overall, the contributions of HOCl and Cl<sub>2</sub> near 255 nm (i.e., the maximum of Cl<sub>2</sub>O absorption spectrum) never exceeded 0.3% of the Cl<sub>2</sub>O signal. The UV absorption spectra were measured at room temperature, and the concentrations of Cl<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, and HOCl were scaled to account for differences in pressure and temperature between the UV absorption cell and the LIF reactor. The Cl<sub>2</sub>O concentration was varied in the range (0.17–5.93) × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

Materials: Cl<sub>2</sub> (10% in He) was purified and collected in a trap cooled by liquid nitrogen. Cl<sub>2</sub>O was synthesized by reaction (14)



using the method described by Schack and Lindahl.<sup>[17]</sup> The Cl<sub>2</sub>O sample was stored as a liquid in a Pyrex reservoir at 195 K. The purity of the Cl<sub>2</sub>O sample was determined to be >95% based on IR and UV absorption measurements. Trace amounts of Cl<sub>2</sub> and HOCl were observed in the initially prepared sample but decreased rapidly during use. Cl<sub>2</sub>O was added to the gas flow from the reservoir by passing a small flow of bath gas over the liquid prior to mixing with the main gas flow. Changing the flow of the bath gas through the reservoir varied the Cl<sub>2</sub>O concentration in the LIF reactor.

He (>99.9999%) and N<sub>2</sub> (>99.99%) were used as supplied. Concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (>90%) was prepared by bubbling N<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, initially at 60 wt%, for several days prior to use. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> purity was determined by titration with a standard solution

of  $\text{KMnO}_4$ . The  $\text{H}_2\text{O}$  concentration in the LIF reactor was in the range  $(1.6\text{--}3.3)\times 10^{16}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , as estimated from the change in pressure following the addition of  $\text{H}_2\text{O}$  vapor to the gas flow. When  $\text{H}_2\text{O}$  was used, it was added to the gas flow just prior to the LIF reactor.

Pressures were measured with 100 Torr capacitance manometers. Rate coefficients were measured at 30, 50, and 100 Torr total pressure. He was used as the bath gas for the vast majority of the experiments.  $\text{N}_2$  was used as the bath gas in a set of experiments performed at 100 Torr total pressure and 297 K. The gas flows were measured with calibrated electronic mass flow meters. The laser repetition rate was 10 Hz. The linear gas flow velocity in the LIF reactor was in the range  $6.4\text{--}20.0$   $\text{cm s}^{-1}$  to ensure a fresh gas mixture for each photolysis laser pulse.

**Theoretical Methods:** Calculations were performed with the Gaussian 03, Revision D.01, suite of programs.<sup>[18]</sup> The geometries of all participants in the  $\text{OH} + \text{Cl}_2\text{O}$  reaction scheme were fully optimized at the UMPW1K<sup>[19,20]</sup> computational level with the 6-311++G(2df,p) basis set. Harmonic vibrational frequency calculations performed at the UMPW1K/6-311++G(2df,p) level established the optimized structures as reactants, products, intermediate, or transition-state geometries and allowed the energies of all species to be corrected for zero-point energy. The counterpoise procedure<sup>[21,22]</sup> was used to correct the energies for basis set superposition error. The expectation value  $\langle s^2 \rangle$  was monitored for all species. The expectation value never exceeded 0.76, before spin annihilation, for any of the open shell species, that is, the wave functions were not contaminated by higher multiplicity states.

Each transition state and pre-reactive complex was identified by using the random constrained sampling (RCS) methodology.<sup>[23]</sup> This method generates transition-state geometries by randomly packing one reactant within an  $n$ -Å constrained-radius sphere encompassing the second reactant. In this work, 1000 random geometries were generated by placing the OH radical within a 3.5 Å radius sphere centered over the  $\text{Cl}_2\text{O}$  molecule.

All calculations were performed on a supercomputing Linux cluster consisting of 320 processing nodes equipped with two quad-core Intel Nehalem processors (2.8 GHz) and 24 GB of memory. All nodes are connected with Infiniband, a high-speed, low-latency copper interconnect. All UMPW1K/6-311++G(2df,p) optimized geometries and harmonic vibrational frequencies are available in the Supporting Information, Tables 1–10.

## Acknowledgements

This work was supported in part by NOAA's Climate Goal and NASA's Atmospheric Composition Research Program. We are grateful to Georges Le Bras, Philippe Mirabel, and Robert Lesclaux for their friendship and contributions to atmospheric chemistry over the years.

**Keywords:** atmospheric chemistry · chlorine oxides · density functional calculations · gas-phase reactions · kinetics

- [1] J. B. Burkholder, *J. Geophys. Res.* **1993**, *98*, 2963–2974.
- [2] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, JPL Pub. 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2006**.
- [3] P. S. Stevens, J. G. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1708–1718.
- [4] J. C. Hansen, R. R. Friedl, S. P. Sander, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9229–9237.
- [5] M. T. Leu, C. L. Lin, *Geophys. Res. Lett.* **1979**, *6*, 425–428.
- [6] C. A. Ennis, J. W. Birks, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1119–1126.
- [7] J. S. Francisco, S. P. Sander, T. J. Lee, A. P. Rendell, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5644–5649.
- [8] S. Guha, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5347–5359.
- [9] D. O. De Haan, I. Fløisand, F. Stordal, *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 1251–1258.
- [10] T. J. Lee, A. P. Rendell, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6999–7002.
- [11] R. Sumathi, S. D. Peyerimhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5429–5432.
- [12] R. Zhu, Z. F. Xu, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7452–7460.
- [13] M. Weissman, L. G. S. Shum, S. P. Heneghan, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2863–2866.
- [14] G. L. Vaghjiani, A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 996–1003.
- [15] P. Zou, J. Shu, S. W. North, *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *209*, 56–60.
- [16] C. M. Nelson, T. A. Moore, M. Okumura, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8055–8064.
- [17] C. J. Schack, C. B. Lindahl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3*, 387–389.
- [18] Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Wallingford, **2004**.
- [19] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- [20] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids* (Eds.: P. Ziesche, H. Eschig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**, p. 11.
- [21] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, **2006**.
- [22] Z. Latajka, S. J. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1194–1204.
- [23] J. Clark, S. T. Call, D. Austin, J. C. Hansen, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6534–6541.

Received: May 26, 2010

Published online on October 19, 2010

# Development of a New Flow Reactor for Kinetic Studies. Application to the Ozonolysis of a Series of Alkenes

Marius Duncianu,<sup>†,‡</sup> Romeo Iulian Olariu,<sup>§</sup> Véronique Riffault,<sup>\*,†,‡</sup> Nicolas Visez,<sup>†,||</sup> Alexandre Tomas,<sup>†,‡</sup> and Patrice Coddeville<sup>†,‡</sup>

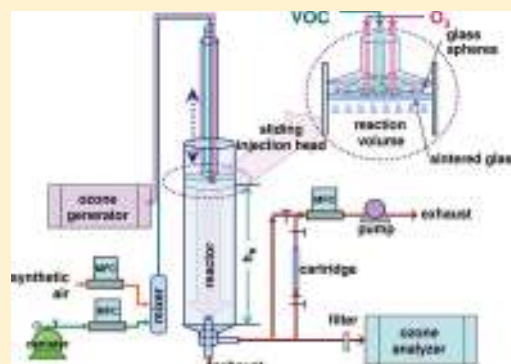
<sup>†</sup>Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

<sup>‡</sup>EMDouai, CE, F-59508 Douai, France

<sup>§</sup>Faculty of Chemistry, "Al. I. Cuza" University of Iasi, 11 Carol I, 700506, Iasi, Romania

<sup>||</sup>Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS 8522, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

**ABSTRACT:** A new flow reactor has been developed to study ozonolysis reactions at ambient pressure and room temperature ( $297 \pm 2$  K). The reaction kinetics of  $O_3$  with 4-methyl-1-pentene (4M1P), 2-methyl-2-pentene (2M2P), 2,4,4-trimethyl-1-pentene (tM1P), 2,4,4-trimethyl-2-pentene (tM2P) and  $\alpha$ -pinene have been investigated under pseudo-first-order conditions. Absolute measurements of the rate coefficients have been carried out by recording  $O_3$  consumption in excess of organic compound. Alkene concentrations have been determined by sampling adsorbent cartridges that were thermodesorbed and analyzed by gas-chromatography coupled to flame ionization detection. Complementary experimental data have been obtained using a 250 L Teflon smog chamber. The following ozonolysis rate coefficients can be proposed (in  $cm^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):  $k_{4M1P} = (8.23 \pm 0.50) \times 10^{-18}$ ,  $k_{2M2P} = (4.54 \pm 0.96) \times 10^{-16}$ ,  $k_{tM1P} = (1.48 \pm 0.11) \times 10^{-17}$ ,  $k_{tM2P} = (1.25 \pm 0.10) \times 10^{-16}$ , and  $k_{\alpha\text{-pinene}} = (1.29 \pm 0.16) \times 10^{-16}$ , in very good agreement with literature values. The products of tM2P ozonolysis have been investigated, and branching ratios of  $(21.4 \pm 2.8)\%$  and  $(73.9 \pm 7.3)\%$  have been determined for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively. Additionally, a new nonoxidized intermediate, 2-methyl-1-propene, has been identified and quantified. A topological SAR analysis was also performed to strengthen the consistency of the kinetic data obtained with this new flow reactor.



## INTRODUCTION

A significant part of the total primary volatile organic carbon (VOC) emissions to the atmosphere is formed by alkenes, and their ozonolysis continues to receive attention, due to its important role in atmospheric chemistry. The alkene ozonolysis rate coefficients are useful as input data for comprehensive atmospheric chemical models describing air quality at urban or regional scales, where ozonolysis may be the most important sink for alkenes.

Under atmospheric conditions, the reactions of ozone with alkenes provide free radicals and reactive intermediates. Gas-phase ozonolysis reactions involving alkenes can be a significant source of hydroxyl radicals in the atmosphere<sup>1–3</sup> and precursors of carbonyls or carboxylic acids.<sup>4–6</sup>

In this work, we have studied the ozonolysis kinetics of four methylated pentenes, i.e., 4-methyl-1-pentene (4M1P), 2-methyl-2-pentene (2M2P), 2,4,4-trimethyl-1-pentene (tM1P), 2,4,4-trimethyl-2-pentene (tM2P), and  $\alpha$ -pinene in a flow reactor newly developed in our laboratory, aiming to investigate the primary particle formation steps. The literature describes a limited number of flow reactors used in the study of the formation, evolution, or aging of aerosols,<sup>7–16</sup> and the present

study confirms their versatility and the capacity of also using them in kinetic studies.

Some of the alkenes investigated in this work (2M2P and 4M1P) have been identified in common processes such as tailpipe emissions of volatile hydrocarbons from gasoline-powered motor vehicles,<sup>17</sup> residential fireplace combustion of wood,<sup>18</sup> or in natural fires of foliage, litter, and herbaceous matter.<sup>19</sup>  $\alpha$ -Pinene is a well-known biogenic compound that forms secondary organic aerosols (SOA) in the atmosphere following oxidation processes.

It should be pointed out that the four pentenes have been selected for the validation step because their  $O_3$  reaction rate coefficients are already known in the literature; and yet, while  $O_3 +$  alkene reaction kinetics and mechanisms are generally investigated in environmental simulation chambers with large reaction times, the present work on the pentenes is to the best of our knowledge the first one carried out at much shorter reaction times.

**Special Issue:** A. R. Ravishankara Festschrift

**Received:** November 29, 2011

**Revised:** January 23, 2012

**Published:** January 23, 2012



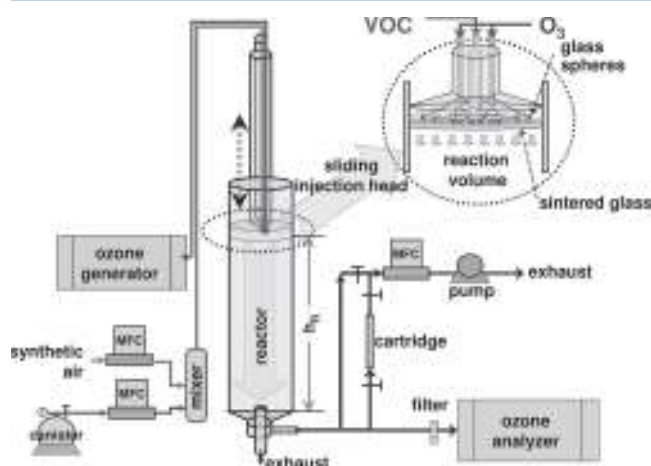
Moreover, current uncertainties on such alkene oxidation mechanisms result from the incomplete description of the excited Criegee intermediate decay channels, which determine the extent to which each of these channels generate radicals.<sup>20</sup>  $\alpha$ -Pinene ozonolysis was also studied, since the reaction system is more complex and involves heterogeneous processes due to the formation of SOA.<sup>21,22</sup> Besides the main homogeneous process, the presence of particulate matter could induce supplemental reactions in the particulate phase or adsorptive processes.

To add more confidence to the data obtained with the flow tube, similar kinetic studies have been performed on the pen-tenes using a Teflon bag smog chamber. Finally, a structure–activity relationship (SAR) analysis has been applied to prove the consistency of the obtained results.

## 1. EXPERIMENTAL METHODS

### 1.1. Flow Reactor Setup for Kinetic Measurements.

The new aerosol flow tube is schematically represented in Figure 1. The cylindrical reactor (Pyrex tube with 1 m length



**Figure 1.** Schematic of the experimental setup and instrumentation (MFC: mass flow controller;  $h_R$ : reactor height).

and 10 cm i.d.) has been designed to work with total flows of about 1.5 to 5 L  $\text{min}^{-1}$ , corresponding to reaction times ranging between 30 s and  $\sim 5$  min. Its vertical position assures a gravitational equilibrium of the flow, and a sliding injector ending with a mixing chamber is used to introduce the reagents

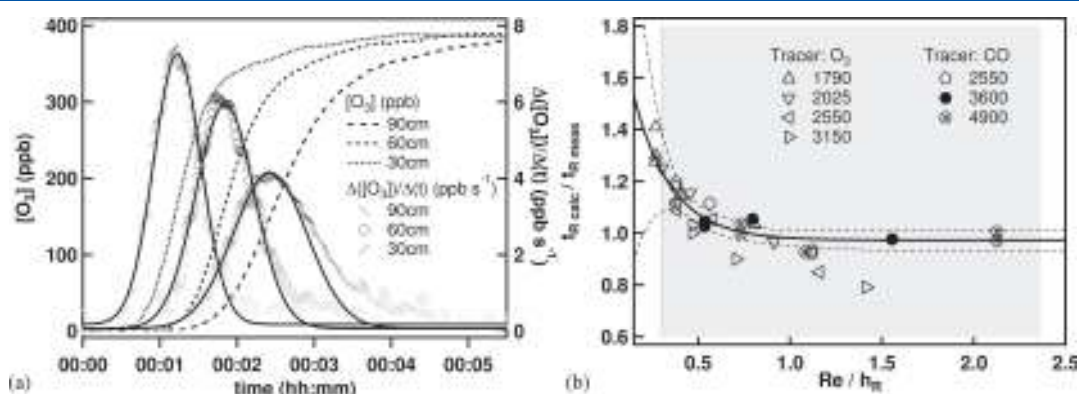
on two different lines and to ensure homogeneity before their entrance into the reaction volume. The passage of the fluid into the reactor is assured by a sintered glass wall welded to the mixing chamber filled with glass beads (diameter: 2 mm), thus providing optimal conditions to rapidly achieve a laminar flow regime. The injection head has been designed to allow good mixing of the reactive gases at transit times of seconds (1–2.5 s) and to support the formation of a laminar flow (Reynolds number,  $Re \sim 20$ –50) in the reactor. The laminar flow in the reactor ensures a stationary mode as a function of the reaction volume, at atmospheric pressure and room temperature ( $T = 297 \pm 2$  K). At the bottom of the reactor, two exhaust lines consisting of 1/4-in. glass tubes are used to collect samples. The central one reaches the laminar flow region roughly 15 cm above the bottom of the reactor. The reactor height is defined by the distance between the injector head and the central sampling point. The volume difference between the central sampling line and the lateral one was taken into account to correct the reaction time for each reactor height.

Both Reynolds ( $Re$ ) and Péclet ( $Pe$ ) dimensionless numbers can be calculated in order to characterize transport phenomena in fluid flows:

$$Pe = \frac{LU}{D} = Re \times Sc \quad (I)$$

where  $L$  is the characteristic length,  $U$  is the average velocity,  $D$  is the mass diffusion coefficient, and  $Sc$  is the Schmidt number equal to the ratio between the kinematic viscosity and  $D$ . For all experiments, the Péclet numbers were inferior to 50, indicating nonplug flows.<sup>23</sup>

A pulse tracer study similar to previous approaches<sup>24</sup> was performed using either  $O_3$  or  $CO$  to validate the calculation of the contact time into the reactor (which is defined as the ratio between the reactor height,  $h_R$ , and the average velocity). The velocity profile in laminar flow conditions presents a parabolic distribution (zero at the wall, maximum at the center of the reactor), implying that tracer molecules traveling at the center of the cylinder will be detected first, while the average velocity will correspond to the time of the first derivative ( $dO_3/dt$ ) maximum. The concentration profiles of the tracer analytes were monitored with 1 s time resolution measurements using spectroscopic analyzers (Models 48C and 49C, Thermo Environmental Instruments) for various heights of the reactor and several characteristic flows. The example given in Figure 2a



**Figure 2.** (a) Concentration profiles of ozone used as a tracer analyte to characterize the reactor flow for three reactor heights. (b) Correction factor between the calculated average residence time ( $t_{R\_calc}$ ) and the measured residence time ( $t_{R\_meas}$ ) for several heights of the reactor ( $h_R$ ) and several characteristic bulk flows (in  $\text{mL min}^{-1}$ ) in the reactor in laminar flow conditions using two tracers. The broad line is the exponential regression fit of all the data, while the dotted lines represent the 95% confidence interval. The gray area represents the  $Re/h_R$  range of all the kinetic measurements.

shows the ozone time profiles and their first derivatives ( $\Delta[\text{O}_3]/\Delta t$ , which were fitted using Gaussian curves) for a  $3150 \text{ mL min}^{-1}$  flow. The average bulk velocity was corrected using the ratio between the calculated residence time,  $t_{\text{R,calc}}$ , as derived from the laminar flow theory and the measured residence time,  $t_{\text{R,meas}}$ , spanning from 28 to 177 s for the tracer study. The ratio was close to unity for the most part of the flow range (described by  $Re$ , values ranging from 20 to 64 for the tracer study) whatever the reactor heights ( $h_{\text{R}}$ , expressed in cm), as seen in Figure 2b. The gray area represents the  $Re/h_{\text{R}}$  range of all the kinetic measurements. The response time of the tracer analyzer and the diffusion coefficient of the analyte due to the concentration gradient were taken into account to correct the estimation of the measured residence time. The diffusion correction was under 5% for most experiments and never exceeded 10%.

For alkene ozonolysis, a continuous gas flow of the selected VOC is achieved using a pressurized canister, with a few milliliters per minute being released through a mass flow controller (MFC) in a premixing chamber. Purified air is used as a carrier gas and ensures the dilution of the VOC at the requested level of concentration. On the other hand, an ozone generator (Model 146i, Thermo Scientific) provides a controlled flow of oxidant which reaches the injection head via a separate line. The controlled flows of ozone and volatile organic compound enable predefined and stable concentrations at the top of the reactor to be obtained.

The volume of the flow reactor can be modified by moving up and down the sliding injection head, thus allowing one to monitor the evolution of the reagents and products at various reaction times and to estimate kinetic and mechanistic parameters. Different reaction times may also be achieved by changing the total flow rate for a given distance between the movable injection head and the sampling outlet.

The side line was used to sample adsorption cartridges, to determine the ozone concentration and evacuate the main flow, while the central one will be used in further studies for aerosol sampling in isokinetic conditions. The cartridges filled with three different adsorbents (Carbopack C, Carbopack B, and Carbosieve SIII in 1:2:1 packing ratio from Supelco) were sampled at  $50 \text{ mL min}^{-1}$  before injecting ozone to determine the initial concentration of the VOC in excess. A cartridge bypass was installed to continuously purge the Teflon line with the exhaust air of the reactor before and after sampling. The reactant concentration was estimated using calibration curves obtained with cartridges doped with known concentrations of analytes. Six cartridges were sampled in the absence of ozone at different heights in the reactor to check for the concentration of the organic reactant, the potential wall losses (found negligible for all compounds), as well as the reproducibility and accuracy of the sampling. It should be noted that in the presence of ozone, a KI-coated copper tube upstream from the sampling cartridge was used as a denuder to avoid the loss of the alkenes through  $\text{O}_3$  reaction on the adsorbent.<sup>25</sup>

For the kinetic experiments in the flow reactor, sampled cartridges were then thermally desorbed (within 24 h) in a two-stage thermodesorber (Markes Unity2) and analyzed by GC/FID (Agilent 7890A). A Varian capillary column (CP-Sil 5 CB 50 m, 0.32 mm, 1.2  $\mu\text{m}$ ) was used with the following temperature program: 35  $^\circ\text{C}$ , 15 min isothermal, 4  $^\circ\text{C min}^{-1}$  to 125  $^\circ\text{C}$ , then 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  to 250  $^\circ\text{C}$  and held for 6 min. Helium was used as the carrier gas with a column flow of  $\sim 3 \text{ mL min}^{-1}$ .

Initial concentrations in the flow reactor were (0.81–8.1)  $\text{ppm}_v$  for the alkene ( $1 \text{ ppm}_v = 2.46 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$  at 298 K and 1 atm) and (61–374)  $\text{ppb}_v$  for ozone.

The outlet analytical chain includes an online  $\text{O}_3$  analyzer (Model 49C, Thermo Environmental Instruments) based on UV absorption spectroscopy. The absence of interferences coming from the alkenes investigated in the present study were checked by considering their UV absorption spectra, as well as by measurement tests in the absence of ozone. As for possible interferences from the ozonolysis products, alkene concentrations were increased progressively until the total consumption of ozone in the reactor was reached, while the  $\text{O}_3$  analyzer presented a background value similar to the background value of purified air.

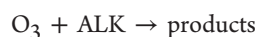
**1.2. Smog Chamber Setup.** In order to obtain additional confirmation of the kinetic parameters obtained with the aerosol flow reactor, complementary experiments were performed on the four pentenes in a smog chamber that has been described previously.<sup>26</sup> Only the aspects specific to the current experiments are presented below.

The reaction chamber consists of a Teflon bag with a volume of about 250 L working at atmospheric pressure, ( $297 \pm 2$ ) K, and in the dark. Teflon tubes are used for the introduction of the reactants and the sampling by the analytical instruments. Ozone was produced by flowing purified air through a UV lamp ozonizer (Model 165, Thermo Environmental Instrument), which was directly injected in the Teflon chamber at a flow rate of about  $2.8 \text{ L min}^{-1}$ . The ozone concentration was determined as a function of reaction time by using an online ozone analyzer (Model 41M, Environnement S.A.) with a time resolution of about 20 s. The analyzer sampling flow rate and precision were  $0.90 \text{ L min}^{-1}$  and 5  $\text{ppb}$ , respectively. Initial  $\text{O}_3$  concentrations in the reaction chamber were in the range 70–300  $\text{ppb}_v$ .

All the investigated alkenes being liquid reagents, they were injected with microliter syringes into a small heated glass cell placed on a secondary input line of clean air in order to ensure a complete and rapid evaporation. Initial alkene concentrations – calculated by taking into account the injected volume of alkene and the total volume of the bag – were in the range 1.1–3.4  $\text{ppm}_v$ . Additional control experiments were carried out to check the stability of the reactants in the Teflon bag, showing that all the selected olefins and  $\text{O}_3$  do not suffer any significant wall losses while in the chamber.

In a typical experiment, ozone was first added into the Teflon bag. At time zero, the pentene was injected in the reactor using a high flow of purified air ( $\sim 15 \text{ L min}^{-1}$ ), thus ensuring a rapid dilution of the organic reactant in the ozone-containing Teflon chamber. For each investigated compound, one experiment was performed using cyclohexane as an OH scavenger, and no significant difference was observed in the ozone decay and, therefore, in the ozonolysis rate coefficient.

**1.3. Absolute Rate Measurements. Kinetic Determination Formalism.** Rate coefficients for the investigated ozone reactions were determined in both reactors by monitoring the  $\text{O}_3$  decay rates in the presence of excess and known concentrations of the alkene (ALK). As the ozone loss caused by wall deposition was shown to be negligible, the temporal profile of  $\text{O}_3$  is governed by a unique process:



leading to the following rate equation:

$$-d \ln[\text{O}_3]_t / dt = k_{\text{ALK}} \times [\text{O}_3]_t \times [\text{ALK}]_t \quad (\text{II})$$

where  $[ALK]_t$  and  $[O_3]_t$  are the concentrations in alkene and ozone at time  $t$  and  $k_{ALK}$  is the ozonolysis rate coefficient.

With the initial alkene concentration  $[ALK]_0$  being in excess by at least a factor of 10 over the initial ozone concentration, the alkene concentration remains essentially constant throughout the reaction time. This approximation is only valid if there are no other additional processes, such as competitive reaction, wall loss, or/and OH radical reactions that could contribute to the alkene decay except the ozonolysis.

On the basis of literature data, it is well-known that the reaction of ozone with unsaturated species can produce OH radicals,<sup>2,27–33</sup> which may further react with the organic reactant, resulting in a significant change in the alkene concentration. Complementary experiments were thus performed with cyclohexane (in smog chamber and flow tube experiments) or CO (in flow tube experiments) added as OH scavenger. CO was preferred because it is an effective scavenger of OH<sup>34,35</sup> without causing interference in the product study. After data evaluation for experiments with and without OH scavenger, no significant difference was observed in the rate coefficients given the uncertainties. It should also be noted that the reactions were generally carried out in a large excess of the organic reactant, so that the possible additional loss of the alkene by reaction with OH would have a limited effect on the alkene concentration.

On the basis of the above observations, the pseudo-first-order rate coefficient,  $k'_{ALK}$ , may be introduced as

$$k'_{ALK} = k_{ALK} \times [ALK]_0 \quad (\text{III})$$

Equation II becomes

$$-d \ln([O_3]_t)/dt = k'_{ALK} \times [O_3]_t \quad (\text{IV})$$

Integrating the rate law yields

$$\ln([O_3]_0/[O_3]_t) = k'_{ALK} \times t \quad (\text{V})$$

According to the last relation, the slope of the linear fitting of  $\ln([O_3]_0/[O_3]_t)$  versus  $t$  gives the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{ALK}$ , whose value can be divided by the initial alkene concentration to retrieve the ozonolysis rate coefficient  $k_{ALK}$  through eq III.

Additional experiments were performed, in the case of  $\alpha$ -pinene, in reversed conditions, i.e., in excess of  $O_3$  and monitoring the decay rates of  $\alpha$ -pinene. Though giving complementary results, this strategy was not pursued since the approach was more time-consuming and generated higher uncertainties in the  $\alpha$ -pinene concentrations (and thus in the  $k'$  values) as compared with the general case described above.

**1.4. Product Study in the Flow Reactor.** Because of its higher rate coefficient and the fact that the double bond is not located on a terminal carbon, which facilitates product identification with the available analytical techniques, tM2P was chosen to validate the flow reactor from a mechanistic point of view.

The alkene ( $[tM2P]_0 = (3.9\text{--}4.3) \times 10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ ) and ozone ( $[O_3]_0 = 5.1 \times 10^{12}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ ) were introduced into the flow reactor in the presence of carbon monoxide ( $[CO]_0 = 3 \times 10^{16}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ ) as the OH radical scavenger. A total flow of 900 mL  $\text{min}^{-1}$  was chosen in order to obtain greater reaction times, required to ensure the conversion of a sufficient amount of reagents at the sampling time.

Since the sampling rate of the ozone analyzer (1300 mL  $\text{min}^{-1}$ ) is higher than the total flow rate, an additional amount of dry

air was added in the reactor flow during ozone level measurements, and its concentration was corrected for dilution.

Gaseous samples were collected online (Thermo Desorption System, Gerstel) on adsorbent tubes kept at 0 °C, trapping the volatile organic compounds at a rate of 50 mL  $\text{min}^{-1}$  for a total volume of 500 mL. Once collected, the analytes are thermodesorbed and transferred toward a cryogenic trapping (Cooled Injection System, CIS) capillary tube of small diameter (2 mm) filled with a few milligrams of adsorbent (Carbopack B, ~ 8 mg) to focus analytes before entering the chromatographic column. The chromatographic and spectrometric analysis was further performed by a GC/FID-MS (Agilent 6890N/5975B) instrument equipped with a DB-5 ms (123–5563; 60 m  $\times$  0.32 mm, 1  $\mu\text{m}$ ) column. The separation was carried out at a 4 mL  $\text{min}^{-1}$ , 22.1 psi, He carrier flow. The temperature program was started in cryogenic conditions at 0 °C hold for 5 min, followed by a 3 °C  $\text{min}^{-1}$  ramp until 90 °C and a steep ramp of 20 °C  $\text{min}^{-1}$  up to 250 °C (5 min hold).

Reproducibility and breakthrough volume tests were equally performed in the absence of ozone and in ozonolysis conditions for different sampling volumes. The results showed an excellent correlation between the sampling volume and the quantity of analyte as measured by the flame ionization detector (FID) ( $r^2 > 0.998$ ) with a slope value greater by more than 1 order of magnitude than the value of the intercept, suggesting the absence of breakthrough and adsorbent rinsing effects.

**1.5. Reagents.** Chemicals were all commercially available and used as received without further purification.  $\alpha$ -Pinene (>98%), 4M1P (98%) 2,2-dimethyl-propanal (96%), acetone (>99.8%), and cyclohexane (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. 2-Methyl-1-propene (10 ppm in  $N_2$ ) was purchased from Messer-Griesheim. tM2P (>98%), tM1P (99%), and 2M2P (> 99%) were from Janssen Chimica.

Purified air was produced by an air purifier (AZ 2020, Claind) and was characterized by a relative humidity of less than 5% and an organic carbon content of max. 0.1 ppb<sub>v</sub>.





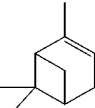
## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Pentenes: Ozonolysis Rate Coefficients.** The alkene compounds investigated in the present study were chosen in order to fill a wide range of rate coefficient values as a certification of the versatility of the flow reactor. In addition, literature data were available for these alkenes (at least one study). Experimental conditions and results for both reactors are presented in Table 1. Plots of  $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$  versus time obtained with the flow reactor are displayed in Figure 3 for each of the four pentenes investigated at different initial concentrations. The uncertainties ( $1\sigma$ ) quoted in the graphs of Figure 3 represent the sum of the variation coefficients ( $V \equiv s_x/\bar{x}$ , where  $s_x$  is the standard deviation of a set of samples  $x_i$  and  $\bar{x}$  is its mean) of the recorded series of values for  $[O_3]_0$  and  $[O_3]_t$  as derived from the equation

$$\begin{aligned} & \sigma \left\{ \ln \left( \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \right) \right\} \\ &= \sqrt{\left( \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \right)^2 + \left( \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t} \right)^2} + 2 \times \frac{\sigma[O_3]_0}{[O_3]_0} \times \frac{\sigma[O_3]_t}{[O_3]_t} \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

Nonweighted linear least-squares fits of the data yielded high correlation coefficients and near-zero intercepts, and

Table 1. Experimental Conditions and Results Obtained for the Ozonolysis Reactions in Excess of Alkenes at Ambient Temperature and Pressure

Alkene Name (Abbreviation)	Structure	T (K)	Reactor type <sup>a</sup>	no. of decays	[ALK] <sub>0</sub> (× 10 <sup>13</sup> molecule cm <sup>-3</sup> )	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (× 10 <sup>12</sup> molecule cm <sup>-3</sup> )	k' <sub>ALK</sub> (× 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>ALK</sub> <sup>d</sup> (× 10 <sup>-17</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
4-methyl-1-pentene (4M1P)		297	FR	3	4.0 – 18.5	2.9 – 3.0	0.64 – 1.92	0.823 ± 0.010
			SC	7	3.6 – 10.0	1.9 – 5.0	0.35 – 0.89	
2-methyl-2-pentene (2M2P)		297	FR	5	1.1 – 13.4	1.3 – 9.2	5.0 – 50.4	45.4 ± 1.2
			SC	8	1.9 – 8.4	2.0 – 4.9	10.3 – 34.0	
2,4,4-trimethyl-1-pentene (tM1P)		297	FR	3	4.2 – 11.3	1.5 – 3.4	0.91 – 1.63	1.481 ± 0.012
			SC	7	2.7 – 6.5	2.5 – 4.4	0.34 – 0.99	
2,4,4-trimethyl-2-pentene (tM2P)		297	FR	4	2.1 – 8.8	1.4 – 3.5	3.0 – 10.8	12.50 ± 0.21
			SC	6	1.5 – 6.5	1.9 – 5.1	2.1 – 8.0	
α-pinene		298	FR	9 <sup>b</sup>	1.4 – 10.1	2.0 – 6.2	1.9 – 12.2	12.94 ± 0.35
				2 <sup>c</sup>	0.02 – 0.04	33.7 – 64.5	3.7 – 7.1	

<sup>a</sup>SC: smog chamber; FR: flow reactor. <sup>b</sup>Experiments in excess of alkene. <sup>c</sup>Experiments in excess of ozone. <sup>d</sup>Slope of the weighted linear least-squares fit forced through zero for flow reactor and smog chamber data; the uncertainty was calculated at the 95% confidence level and only represents statistical uncertainty.

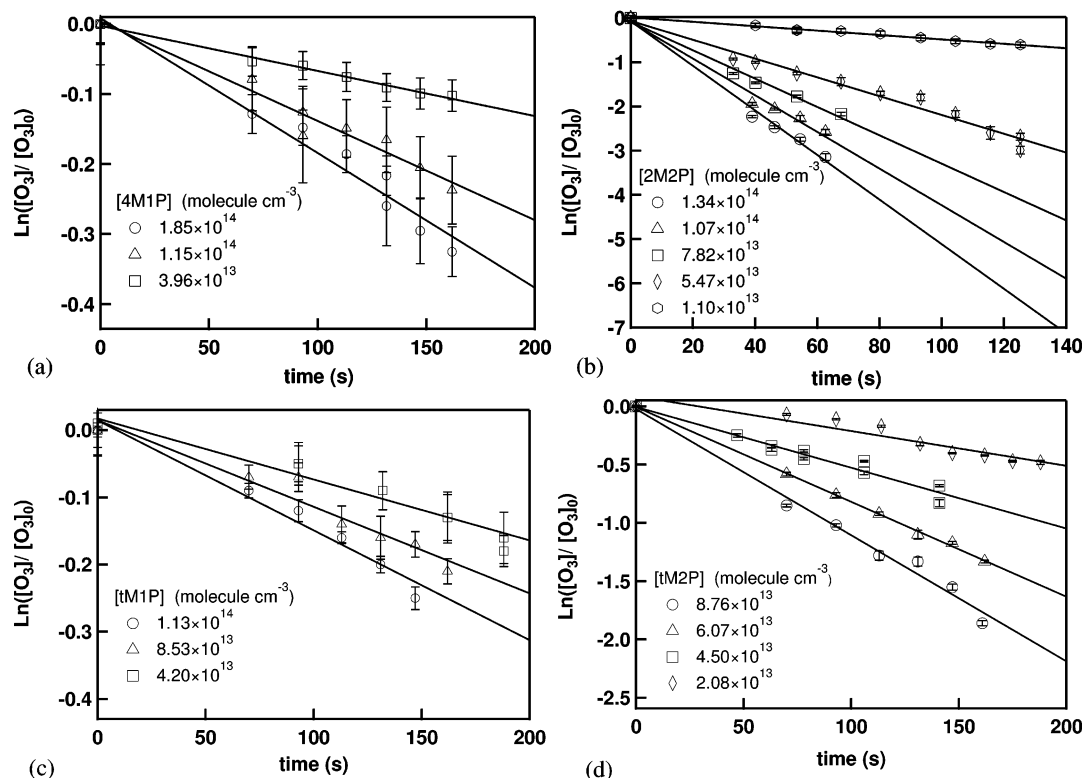


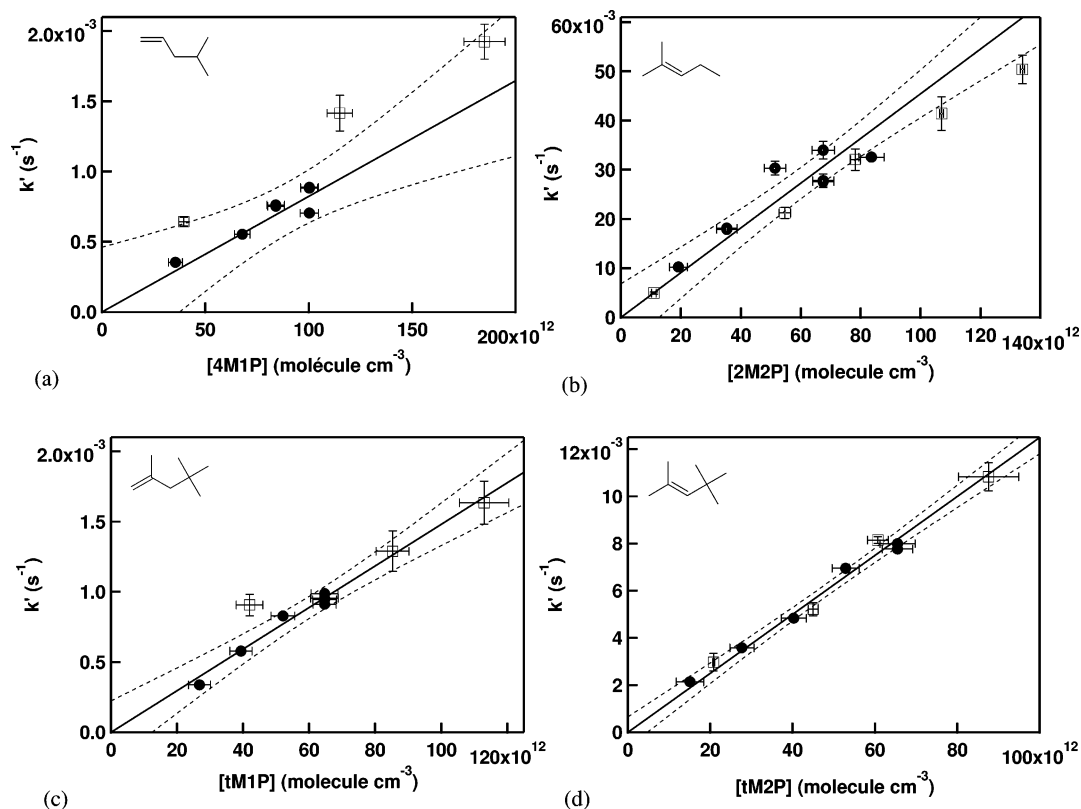
Figure 3. Plots of ozone consumption versus time for (a) 4M1P, (b) 2M2P, (c) tM1P, and (d) tM2P in the flow reactor experiments.

the slopes led to the pseudo-first-order rate coefficients  $k'_{\text{ALK}}$ , where quoted uncertainties correspond to the  $1\sigma$  precision of the fit.

Plotting  $k'_{\text{ALK}}$  versus  $[\text{ALK}]_0$  for the flow reactor (open marks) and the Teflon chamber (full marks) data (Figure 4) gives the ozonolysis rate coefficients,  $k_{\text{ALK}}$  for all the target compounds, according to eq III. The uncertainties in Figure 4 represent one standard deviation ( $1\sigma$ ) for both axes where the

errors on concentrations correspond to  $1\sigma$  (repeatability) for flow reactor data, and was calculated using the following equation for smog chamber data:

$$\sigma_{\text{ALK}} = \sqrt{\left(\frac{\rho_{\text{ALK}}}{M_{\text{ALK}}} N_{\text{A}}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{V_i}^2}{V_{\text{total}}^2} + \frac{V_i^2}{V_{\text{total}}^4} \sigma_{V_{\text{total}}}^2\right)} \quad (\text{VII})$$



**Figure 4.** Plots of the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{\text{ALK}}$  versus alkene concentration for (a) 4M1P, (b) 2M2P, (c) tM1P, and (d) tM2P. Open squares: flow reactor experiments; filled circles: smog chamber experiments. Straight lines are linear regression fits of all the data, and curved lines are the 95% confidence intervals.

with  $\rho_{\text{ALK}}$  and  $M_{\text{ALK}}$  being the density and molar mass of the alkene, respectively,  $N_{\text{A}}$  is the Avogadro number,  $V_{\text{i}}$  the injected volume of the compound,  $V_{\text{total}}$  is the total volume of the smog chamber,  $\sigma_{V_{\text{i}}}$  is the precision of the microsyringe, and  $\sigma_{V_{\text{total}}}$  is obtained by propagating uncertainties considering flows and times for filling up the Teflon bag.

Fitting was made taking into account the weighting of the standard deviation on  $k'_{\text{ALK}}$  values. Table 1 shows the  $k_{\text{ALK}}$  values obtained together with the 95% confidence interval (also represented as dashed lines in Figure 4). This error was combined with the one estimated for each compound concentration given the repeatability of the measurements (2M2P: 21%; 4M1P: 6%; tM1P: 7%; tM2P: 8%) to give the overall uncertainty reported in Table 2 for each rate coefficient.

A very good agreement between the kinetic data obtained from two very different systems (flow tube and smog chamber) and for a very wide range of reaction times can be observed for all compounds (Figure 5 and Table 2), as well as a good comparison with literature data (Table 2).

2M2P appears to be the most reactive compound toward ozone among those investigated, which can be explained by the alkyl substituents increasing the activity of the unsaturated bond together with a minimal inhibiting steric effect due to the lack of massive substituents. The rate coefficient derived from the flow tube and the smog chamber experiments ( $k_{2\text{M2P}} = 4.54 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and the value from McGillen et al. (2008) ( $k_{2\text{M2P}} = 4.06 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) present an excellent agreement. On the contrary, the 4M1P kinetics is the slowest in the studied series ( $k_{4\text{M1P}} = 8.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), confirming previous studies that determined

values of  $(7.3 \pm 1.4) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 287 K<sup>36</sup> and  $(7.9 \pm 0.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 292 K.<sup>37</sup>

While the compounds with substituted methyl groups at the double bond (2M2P, tM2P) present larger rate coefficients, the compounds with terminal double bond (4M1P, tM1P) are clearly less reactive toward ozonolysis. Thus, the present data support very well the increase of the reactivity of the ozone electrophilic addition at the unsaturated carbon-carbon with the degree of substitution, as stated in the literature.<sup>5,6,38,39</sup> Furthermore, the presence of methyl groups at the vicinal carbon of the double bond reduces the ozonolysis rate coefficient as observed in the comparison between 2M2P and tM2P or tM1P and 2,3,3-trimethyl-1-butene (see Table 4), probably due to the contribution of steric effects.<sup>36</sup> Finally, as also observed in the literature, this reactivity is not strongly influenced by the size of the substituent (comparison between 4M1P and tM1P).

**2.2.  $\alpha$ -Pinene: Ozonolysis Rate Coefficient.** The ozonolysis of  $\alpha$ -pinene is an important source of oxidized species in the atmosphere, which contribute significantly to the atmospheric formation of SOA. The  $\text{O}_3$  reaction rate coefficient has been determined by many previous studies and has been reviewed by Atkinson et al. (2006).<sup>40</sup> The ozonolysis of  $\alpha$ -pinene was carried out only in the flow reactor.

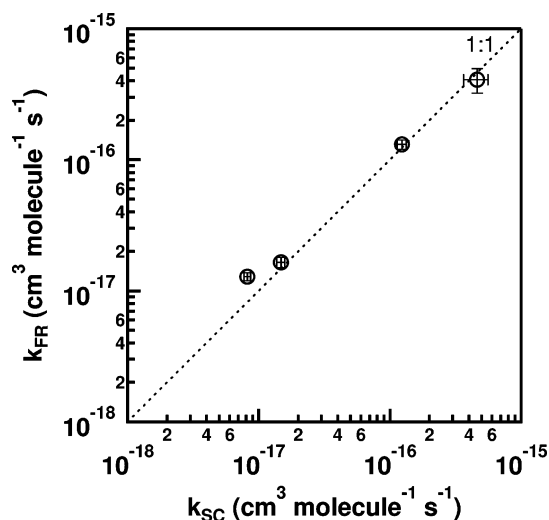
Data were analyzed using the same procedure as described previously for the methylated pentenes. Graphs of  $\ln([\text{O}_3]_{\text{t}}/[\text{O}_3]_{\text{0}})$  versus time are presented in Figure 6a for different initial concentrations of  $\alpha$ -pinene in excess. Two experiments were also performed in excess of ozone ( $[\text{O}_3]_{\text{0}} = 1.4$  and 2.6 ppm<sub>v</sub>). The corresponding slopes have been plotted versus  $[\alpha\text{-pinene}]_{\text{0}}$  or  $[\text{O}_3]_{\text{0}}$  in Figure 6b. A value of  $k_{\alpha\text{-pinene}} = (1.29 \pm 0.16) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  has been obtained

**Table 2. Summary of Results and Comparison with Literature Data**

alkene	<i>T</i> (K)	$k_{\text{ALK}} \times 10^{-17}$ (cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	experimental setup <sup>a</sup>	reference
4M1P	296	1.06	SC; O <sub>3</sub> excess; GC/FID	Cox and Penkett (1972) <sup>50</sup>
	287	0.73 ± 0.14	SC; VOC excess; OA	Grosjean and Grosjean (1995) <sup>36</sup>
	292	0.79 ± 0.03	SC; VOC excess; OA	Leather et al. (2010) <sup>37</sup>
	297	0.92 <sup>b</sup>		Leather et al. (2010) <sup>37</sup>
	297	1.28 ± 0.09 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work
	297	0.82 ± 0.05 <sup>c</sup>	SC; VOC excess; OA	this work
	297	0.823 ± 0.050 <sup>c</sup>	FR and SC; VOC excess; OA	this work
2M2P	295	40.6 ± 4.9	SC; VOC excess; OA	McGillen et al. (2008) <sup>48</sup>
	297	40.8 ± 8.6 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work
	297	46.2 ± 9.7 <sup>c</sup>	SC; VOC excess; OA	this work
	297	45.4 ± 9.6 <sup>c</sup>	FR and SC; VOC excess; OA	this work
	297	1.47 <sup>b</sup>	SC; VOC excess; OA	Leather et al. (2010) <sup>37</sup>
tM1P	290	0.97 ± 0.22	SC; VOC excess; OA	Leather et al. (2010) <sup>37</sup>
	297	1.65 ± 0.15 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work
	297	1.48 ± 0.10 <sup>c</sup>	SC; VOC excess; OA	this work
	297	1.48 ± 0.11 <sup>c</sup>	FR and SC; VOC excess; OA	this work
	297	13.9 ± 3.4	SC; VOC excess; OA	Grosjean and Grosjean (1996) <sup>39</sup>
tM2P	297	13.1 ± 1.1 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work
	297	12.4 ± 1.0 <sup>c</sup>	SC; VOC excess; OA	this work
	297	12.5 ± 1.0 <sup>c</sup>	FR and SC; VOC excess; OA	this work
	297	12.9 ± 1.6 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work
$\alpha$ -pinene	298	9.0	IUPAC data	Atkinson et al. (2006) <sup>40</sup>
	297	12.9 ± 1.6 <sup>c</sup>	FR; VOC excess; OA	this work

<sup>a</sup>SC: smog chamber; FR: flow reactor; OA: ozone analyzer; GC/FID: gas chromatography/flame ionization detection. <sup>b</sup>Values calculated using the proposed Arrhenius equations at 297 K. <sup>c</sup>Overall uncertainty taking into account the 95% confidence interval on the slope of the weighted linear least-squares fit and the uncertainty on the concentration of the compound in excess using the propagation of uncertainty approach.

for the slope of the weighted linear least-squares fit forced through zero. Figure 6b also shows the IUPAC recommended value of  $9.0 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> from Atkinson et al. (2006).<sup>40</sup> A repeatability of 12% for  $\alpha$ -pinene concentrations is taken into account for the estimation of the overall uncertainty reported in Table 2. Very good agreement could be observed between the results obtained in excess of  $\alpha$ -pinene and those obtained in excess of ozone. The larger error bars in  $k'_{\alpha\text{-pinene}}$  may be related to the high concentrations of O<sub>3</sub> used, which limits the efficiency of the KI scrubbers used upstream of the sampled cartridge, and thus the repeatability of the measurements.



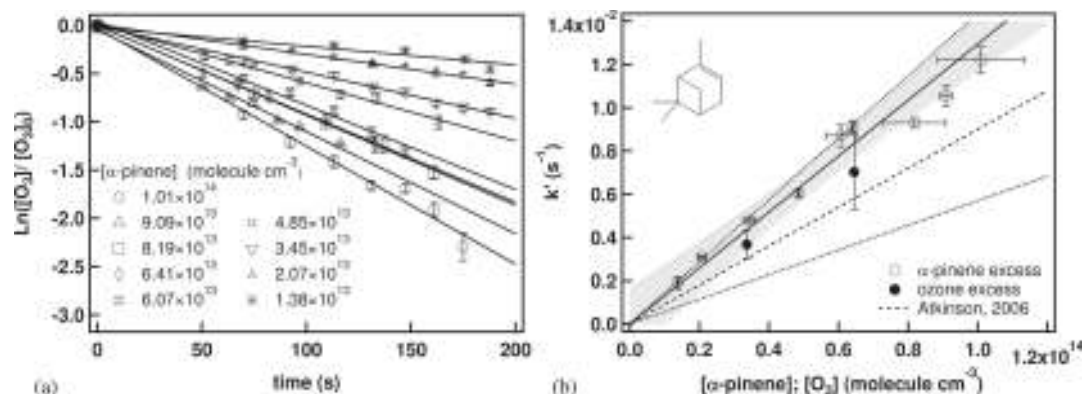
**Figure 5.** Comparison between the rate coefficients obtained from flow reactor ( $k_{\text{FR}}$ ) and smog chamber ( $k_{\text{SC}}$ ) experiments plotted with their overall uncertainty.

In the case of  $\alpha$ -pinene, the rate coefficient obtained in the present work is in very good agreement with the recommended value.<sup>40</sup> A recent kinetic study<sup>41</sup> involving the use of a similar flow reactor also reports a  $k_{\alpha\text{-pinene}}$  value at the upper limit of the IUPAC recommendation ( $1.1 \pm 0.1 \times 10^{-16}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), consistent with our study.

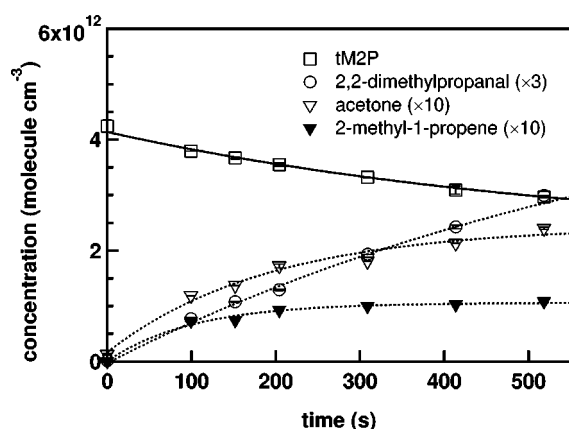
**2.3. tM2P: Product Study.** Cartridges were sampled at several reaction times in order to follow the formation of the reaction products and the consumption of reagents. As expected, the two main stable oxidation products were identified by comparison with NIST mass spectra as acetone and 2,2-dimethyl-propanal, and their temporal distribution profiles are presented in Figure 7. A 30% consumption of tM2P was observed at the maximum reaction time. For all reaction times, there is a close-to-unity sum of the branching ratios ( $(95.3 \pm 5.2)\%$  on average), with mean yields of  $(21.4 \pm 2.8)\%$  and  $(73.9 \pm 7.3)\%$  for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively (Table 3). A previous FEP Teflon chamber study at ambient temperature and atmospheric pressure<sup>42</sup> reported formation yields of  $(19 \pm 1)\%$  and  $(84 \pm 4)\%$  for acetone and 2,2-dimethyl-propanal, respectively, in excellent agreement with our work.

The experimental results are supportive of the general Criegee mechanism for alkene ozonolysis, in agreement with the literature,<sup>42–45</sup> which consists in the concomitant formation of primary carbonyl compounds (2,2-dimethyl-propanal and acetone in the case of tM2P ozonolysis), and other stable oxidized reaction products from the Criegee intermediates such as hydroxy-acetone, methyl glyoxal, and formaldehyde. The dual-energy-rich Criegee radicals can follow collision-stabilization processes or unimolecular decomposition processes<sup>42,43,46</sup> to become low energy chemical entities. When the biradical involves a *t*-butyl substituent, intramolecular migration of a hydrogen atom leading to the formation of a hydroperoxide is not possible, thus implying the absence of hydroxy-carbonyl and  $\alpha$ -dicarbonyl products.<sup>6</sup>

In addition to the primary reaction products, the study identified and quantified a nonoxidized product, 2-methyl-1-propene, with an average contribution of  $(11.9 \pm 2.4)\%$ , and the profiles are reported in Table 3 and Figure 7 for different reaction rates. A new reaction mechanism is proposed involving



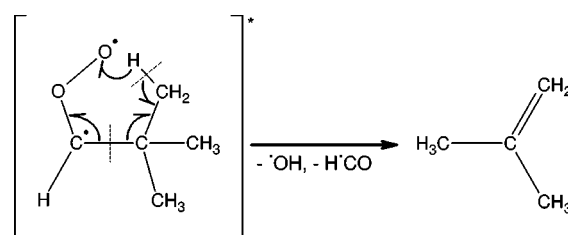
**Figure 6.** Kinetics of  $\alpha$ -pinene ozonolysis. (a) Plots of ozone consumption versus time (excess of  $\alpha$ -pinene). (b) Plot of the pseudo-first-order rate coefficient  $k'_{\text{ALK}}$  versus alkene concentration (excess of  $\alpha$ -pinene, open circles) or versus ozone concentration (excess of ozone, filled circles) and comparison with the IUPAC recommendation<sup>40</sup> (dotted line). The straight line is the linear regression fit, and the gray area represents the 95% confidence interval. The dashed lines represent the uncertainty limits given by the IUPAC (i.e.,  $5.7$  and  $14.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).



**Figure 7.** Time profiles of the tM2P ozonolysis products in the gas phase in presence of an OH scavenger. Lines in the figure are drawn to guide the eye and do not represent a model fit.

electron rearrangement in the Criegee intermediate containing the *t*-butyl substituent, with the formation of OH and HCO radicals and a nonoxidized alkene: 2-methyl-1-propene (Figure 8). Its formation yields present a lowering tendency with reaction time, suggesting competitive reactions of ozone (since OH radicals are scavenged by CO) with either the formed alkene or tM2P, and they remain invariably below the formation yields of acetone, which is the molecule formed simultaneously in the suggested Criegee reaction mechanism. The two expected stable products from the ozonolysis reaction of 2-methyl-1-propene are acetone and formaldehyde.

**2.4. Structure–Activity Relationship Analysis.** An SAR analysis based on the data from the present study (Table 2) and literature data (Table 4) was applied to check the consistency of the obtained rate coefficients. Different approaches are



**Figure 8.** Suggested mechanism for the formation of 2-methyl-2-propene via the Criegee intermediate.

presented in the literature regarding the SAR analysis for alkene ozonolysis, involving quantum molecular orbital calculations<sup>47</sup> or the topological SAR method.<sup>48</sup> The second method was chosen, as it seems to present a robust molecular approach for the estimation of the alkene ozonolysis kinetics, and the most accurate in the prediction of the rate coefficients.

The topological SAR methodology used is based on the influence of the structure of the molecule over the alkene reactivity in the ozonolysis process and is described in detail elsewhere.<sup>48</sup> The calculation of the ozonolysis rate coefficient is based on the estimation of the inductive (*I*) and steric (*S*) effects around the unsaturated bond for each molecule and is characterized by the index  $x$  calculated as

$$x = (yS) + I \quad (\text{VIII})$$

where  $y$  is an empirical constant and is equal to  $-4.04$ . On the basis of the analysis of a series of  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$  alkenes, McGillen et al. (2008)<sup>48</sup> derived the following correlation between the logarithm of the room temperature rate coefficient  $\log k_{\text{ALK}}$  and the SAR index  $x$ :  $\log k_{\text{ALK}} = (1.28 \pm 0.05)x - (18.14 \pm 0.07)$ .

**Table 3.** tM2P Ozonolysis Reaction: Alkene Consumption and Product Formation Yields for Different Reaction Times

reaction time (s)	$\Delta[\text{tM2P}]$ ( $10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ )	acetone yield (%)	2,2-dimethyl-propanal yield (%)	$\Sigma$ branching ratios (%)	2-methyl-1-propene yield (%)
152	5.28	23.6	67.1	90.7	14.1
204	6.37	25.1	66.8	91.9	14.5
309	8.49	19.8	75.3	95.1	11.8
414	10.6	18.9	75.9	94.8	9.7
518	11.7	19.4	84.5	103.9	9.2
average yield (%)		$21.4 \pm 2.8$	$73.9 \pm 7.3$	$95.3 \pm 5.2$	$11.9 \pm 2.4$
Grosjean and Grosjean (1997) <sup>42</sup>		$19 \pm 1$	$84 \pm 4$	$103 \pm 4$	

**Table 4. Ozonolysis Rate Coefficients Predicted by the Topological SAR Algorithm<sup>48</sup> Taking into Account Inductive (I) and Steric (S) Effects in the Estimation of the SAR Index (x) and Available in the Literature<sup>49</sup> by Averaging Values at  $297 \pm 3$  K, unless Stated Otherwise**

alkene	$k_{\text{literature}} (\times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{predicted}} (\times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	I	S	x	alkene	$k_{\text{literature}} (\times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{predicted}} (\times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	I	S	x
ethene	1.65	0.72	0	0.000	0.000	3-hexene, (Z)-	144	120	2	0.066	1.735
propene	10.7	13.8	1	0.000	1.000	3-hexene, (E)-	157	120	2	0.066	1.735
propene, 2-methyl	12.5	25.5	2	0.196	1.208	3-hexene, 2,5-dimethyl, (E)-	38.4	55.1	2	0.131	1.470
1-butene	10.4	9.34	1	0.033	0.867	3-hexene, 2,2-dimethyl, (E)-	40.4	55.1	2	0.131	1.470
1-butene, 2-methyl	13.9	17.3	2	0.229	1.076	1-heptene	11.4	7.37	1	0.053	0.787
1-butene, 3-methyl	9.51	6.32	1	0.066	0.735	1-octene	12.5 <sup>b</sup>	7.37	1	0.053	0.787
1-butene, 2,3-dimethyl	10.0 <sup>b</sup>	11.7	2	0.262	0.943	4-octene, (Z)-	89.8	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 3,3-dimethyl	3.90 <sup>b</sup>	4.27	1	0.098	0.602	4-octene, (E)-	131 <sup>c</sup>	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 2,3,3-trimethyl	7.75	7.90	2	0.294	0.811	1-decene	8.00 <sup>b</sup>	7.37	1	0.053	0.787
1-butene, 2-ethyl	10.9	11.7	2	0.262	0.943	5-decene, (Z)-	114	75.0	2	0.105	1.574
1-butene, 3-methyl-2-(1-methylethyl)	3.02	5.34	2	0.327	0.678	1-tetradecene	22.0	7.37	1	0.053	0.787
2-butene, (Z)-	140	263	2	0.000	2.000	1,3-butadiene	6.57	13.8	2	0.000	1.000
2-butene, (E)-	223	263	2	0.000	2.000	isoprene	12.6	18.8	3	0.196	1.104
2-butene, 2-methyl	486	486	3	0.196	2.208	1,3-butadiene, 2,3-dimethyl	25.6	25.5	4	0.392	1.208
2-butene, 2,3-dimethyl	1200	899	4	0.392	2.417	1,3-pentadiene, (Z)-	27.8	60.3	3	0.000	1.500
1-pentene	9.57	7.37	1	0.053	0.787	1,3-pentadiene, (E)-	43.2	60.3	3	0.000	1.500
1-pentene, 2-methyl	13.1	13.6	2	0.249	0.996	1,3-pentadiene, 2-methyl	80.0	81.9	4	0.196	1.604
1-pentene, 3-methyl	3.80 <sup>b</sup>	4.99	1	0.086	0.655	2,4-hexadiene, (Z, E)-	314	263	4	0.000	2.000
1-pentene, 4-methyl	8.70 <sup>a</sup>	5.82	1	0.073	0.707	2,4-hexadiene, (E, E)-	374	263	4	0.000	2.000
1-pentene, 2,3-dimethyl	5.12	9.22	2	0.281	0.863	1,4-pentadiene	14.5	13.8	2	0.000	1.000
1-pentene, 2,4,4-trimethyl	14.8 <sup>a</sup>	8.49	2	0.288	0.835	1,4-pentadiene, 2-methyl	13.2	18.8	3	0.196	1.104
2-pentene, (Z)-	168	178	2	0.033	1.867	1,5-hexadiene, 2-methyl	20.7	10.0	3	0.301	0.891
2-pentene, (E)-	237	178	2	0.033	1.867	1,5-hexadiene, 2,5-dimethyl	14.2	25.5	4	0.392	1.208
2-pentene, 2-methyl	430 <sup>a</sup>	329	3	0.229	2.076	2,4-hexadiene, 2,5-dimethyl	3060	486	6	0.392	2.208
2-pentene, 3-methyl, (Z)-	465	329	3	0.229	2.076	1,3-hexadiene, 5-methyl	23.9	40.8	3	0.066	1.367
2-pentene, 3-methyl, (E)-	563	329	3	0.229	2.076	1,3-hexadiene, 5,5-dimethyl	25.3	33.5	3	0.098	1.301
2-pentene, 2,4,4-trimethyl	132 <sup>a</sup>	151	3	0.294	1.811	1,6-octadiene, 3,7-dimethyl	691	36.0	4	0.334	1.325
1-hexene	10.9	7.37	1	0.053	0.787	$\alpha$ -pinene	90.0	46.1	3	0.394	1.409
2-hexene, (Z)-	104	140	2	0.053	1.787						
2-hexene, (E)-	182	140	2	0.053	1.787						
2-hexene, 3,4-diethyl, (Z)-	3.99	93.8	3	0.334	1.650						

<sup>a</sup>Averaged value between the literature data and the current study. <sup>b</sup>Values at 288 K. <sup>c</sup>Values at 290 K.

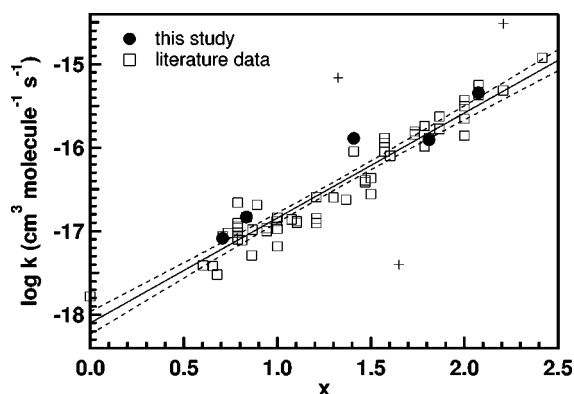
A series of alkenes and dialkenes ranging from C<sub>2</sub> to C<sub>14</sub> for which room temperature ozonolysis rate coefficients are available in the literature<sup>49</sup> were selected (Table 4). The alkenes included in the analysis were chosen on the grounds of similarity with the molecules used for the validation of the flow reactor, presenting an internal or a terminal double bond, various degrees of branching, and a wide range of ozonolysis rate coefficient values, spanning the range  $10^{-15}$  to  $10^{-18}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Applying the correlation from McGillen et al. (2008) to the selected alkenes allowed calculating predicted O<sub>3</sub> rate coefficients, which, as reported in Table 4, present a general good agreement (within a factor spanning from 0.46 to 2.98) to the measured rate coefficients, including those determined in the present work.

Within the obtained data set of the 59 considered compounds, there are three statistical outliers presented in Figure 9 (crosses) but not taken into account for the estimation of the SAR correlation (open squares). It is worth noting that all estimated rates of ozonolysis of the outliers (1,6-octadiene, 3,7-dimethyl;2-hexene, 3,4-diethyl, and 2,4-hexadiene, 2,5-dimethyl) are measured only once,<sup>49</sup> and various consistency problems for these data are observed.<sup>48</sup>

Additionally, using the literature data listed in Table 4 and our own values of rate coefficients, a new linear regression, using a larger set of data, of  $\log k_{\text{ALK}}$  as a function of  $x$  could be obtained (Figure 9):

$$\log k_{\text{ALK}} = (1.26 \pm 0.10)x - (18.10 \pm 0.14) \quad (\text{IX})$$





**Figure 9.** Ozonolysis rate coefficient (log scale) as a function of the SAR index  $x$  for the selected alkenes in Table 4 and the corresponding 95% confidence interval (dotted line). Filled circles: this work; open squares: literature data; crosses: outliers of literature data.

where the errors on the slope and the intercept are calculated for a 95% confidence interval, and a value of  $R^2 \sim 0.93$  has been obtained for the linear regression. This correlation (eq IX) is in excellent agreement with the one quoted by McGillen et al. (2008) who took into account a smaller database.

## CONCLUSION

The rate coefficients of the reactions of ozonolysis of four methylated pentenes and  $\alpha$ -pinene have been determined using a new flow tube reactor and a Teflon smog chamber. The results obtained have shown very good agreement with literature data, indicating that we may rely on the reactor to perform further kinetic studies on new systems.

The present measurements confirmed the strong increase of the ozonolysis rate coefficients with alkyl substitution at the double bond, probably due to the lowering of the ionization potential of the olefin, while substitution with a bulky substituent (such as *t*-butyl in tM2P) slightly reduces the reactivity through steric effects. The topological SAR analysis performed using the model of McGillen et al. (2008) provided an excellent correlation with existing data and confirms the consistency of the measured kinetic data.

The product yields determined in the tM2P ozonolysis study carried out in the flow reactor at short reaction times were in excellent agreement with the literature data and also allowed the identification of a new nonoxidized product (2-methyl-1-propene), probably derived from the electronic rearrangement of one Criegee intermediate. This strongly confirms the flow reactor suitability to carry out further similar studies and its potential to quantify reaction intermediates that are difficult to identify by smog chamber reactors because of their high reactivity, involving competitive formation and consumption.

In further studies, we will use readily available state-of-the-art instrumentation to characterize SOA by coupling a scanning mobility particle sizer (SMPS) to measure the number and size distribution of particles formed and a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) to determine their chemical average composition. The gas phase will be monitored both by online TD/GC/FID-MS and a proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-ToF-MS) to try to identify more reactive intermediates.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: (33) 327 712 604; fax: (33) 327 712 914; e-mail: veronique.riffault@mines-douai.fr.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

Our laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI), which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS, and the European Regional Development Fund (ERDF). R.I.O. acknowledges the EMD and the IRENI for a 1-month Invited Professor Fellowship. M.D. is grateful for a Ph.D. scholarship from the Nord-Pas de Calais Regional Council and Armines.

## REFERENCES

- (1) Siese, M.; Becker, K. H.; Brockmann, K. J.; Geiger, H.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Mihelcic, D.; Wirtz, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4660–4667.
- (2) Atkinson, R.; Aschmann, S. M. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1357–1363.
- (3) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 4347–4355.
- (4) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2038–2044.
- (5) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 4107–4113.
- (6) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3393–3402.
- (7) Hearn, J. D.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10019–10029.
- (8) Stenby, C.; Pöschl, U.; von Hessberg, P.; Bilde, M.; Nielsen, O. J.; Moortgat, G. K. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2006**, *6*, 10275–10297.
- (9) Bonn, B.; Schuster, G.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2869–2881.
- (10) Jang, M.; Lee, S.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 2125–2138.
- (11) Czoschke, N. M.; Jang, M.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 4287–4299.
- (12) Morris, J. W.; Davidovits, P.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Shi, Q.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Barney, W. S.; Cass, G. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*.
- (13) Ezell, M. J.; Johnson, S. N.; Yu, Y.; Perraud, V.; Bruns, E. A.; Alexander, M. L.; Zelenyuk, A.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Aerosol Sci. Technol.* **2010**, *44*, 329–338.
- (14) Lee, S.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 6822–6832.
- (15) Bilde, M.; Pandis, S. N. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3344–3349.
- (16) Tolocka, M. P.; Heaton, K. J.; Dreyfus, M. A.; Wang, S.; Zordan, C. A.; Saul, T. D.; Johnston, M. V. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1843–1848.
- (17) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1578–1587.
- (18) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1716–1728.
- (19) Hays, M. D.; Geron, C. D.; Linna, K. J.; Smith, N. D.; Schauer, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2281–2295.
- (20) Pinho, P. G.; Pio, C. A.; Carter, W. P. L.; Jenkin, M. E. *J. Atmos. Chem.* **2006**, *55*, 55–79.
- (21) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4159–4165.
- (22) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3593–3624.
- (23) Bennadji, H.; Glaude, P. A.; Coniglio, L.; Billaud, F. *Fuel* **2011**, *90*, 3237–3253.

- (24) Seeley, J. V.; Jayne, J. T.; Molina, M. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 571–594.
- (25) Helmig, D. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3635–3651.
- (26) Turpin, E.; Tomas, A.; Fittschen, C.; Devolder, P.; Galloo, J.-C. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5956–5961.
- (27) Malkin, T. L.; Goddard, A.; Heard, D. E.; Seakins, P. W. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 1441–1459.
- (28) Kroll, J. H.; Clarke, J. S.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1554–1560.
- (29) Kroll, J. H.; Donahue, N. M.; Cee, V. J.; Demerjian, K. L.; Anderson, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8518–8519.
- (30) Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3004–3009.
- (31) Hasson, A. S.; Chung, M. Y.; Kuwata, K. T.; Converse, A. D.; Krohn, D.; Paulson, S. E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6176–6182.
- (32) Rickard, A. R.; Johnson, D.; McGill, C. D.; Marston, G. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7656–7664.
- (33) Presto, A. A.; Donahue, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9096–9104.
- (34) Gutbrod, R.; Meyer, S.; Rahman, M. M.; Schindler, R. N. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 717–723.
- (35) Horie, O.; Moortgat, G. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 464–472.
- (36) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 1045–1054.
- (37) Leather, K. E.; McGillen, M. R.; Percival, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2935–2943.
- (38) Atkinson, R.; Carter, W. P. L. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 437–470.
- (39) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 911–918.
- (40) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Haynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625–4055.
- (41) Bernard, F.; Fedioun, I.; Peyroux, F.; Quilgars, A.; Daële, V.; Mellouki, A. *J. Aerosol Sci.* **2012**, *43*, 14–30.
- (42) Grosjean, E.; Grosjean, D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2421–2427.
- (43) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *J. Chemistry and Physics of the Upper and Lower Atmosphere*; Wiley: New York, 1999.
- (44) Neeb, P.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9003–9012.
- (45) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; Wiley: New York, 1998; Vol. 2.
- (46) Horie, O.; Moortgat, G. K. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 387–396.
- (47) King, M. D.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2231–2238.
- (48) McGillen, M. R.; Carey, T. J.; Archibald, A. T.; Wenger, J. C.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1757–1768.
- (49) NIST. Chemical Kinetics Database on the Web. In *Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version)*, Release 1.6.0; 7.0 ed., 2011.
- (50) Cox, R. A.; Penkett, S. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1972**, *68*, 1735–1753.



# Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long-chain monocarboxylic acids (C<sub>12</sub>–C<sub>28</sub>) in atmospheric aerosols

Giovanni Mirivel<sup>a,b</sup>, Véronique Riffault<sup>a,b,\*</sup>, Jean-Claude Galloo<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Univ. Lille Nord de France, F-59500 Lille, France

<sup>b</sup> Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941, rue Charles Bourseul, F-59508 Douai, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 18 February 2009

Received in revised form 21 July 2009

Accepted 22 July 2009

Available online 29 July 2009

### Keywords:

Fatty acids

Particulate organic matter

Ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC)

Time-of-flight mass spectrometry (ToF-MS)

Experimental design

SRM 1649

SRM 2584

## ABSTRACT

An ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry (with negative ion electrospray ionization) methodology was developed for the simultaneous quantification of benzoic acid and 15 long-chain monocarboxylic acids (MCAs) in ambient aerosols. A fast and quantitative pressurized fluid extraction procedure was optimized using experimental design and the extracts were analyzed without any further clean-up step. Chromatographic separation was achieved on a BEH-C18 column with a mobile phase consisting of 5 mM formic acid in water/acetonitrile (90:10, v/v) and methanol. Excellent precision and accuracies in the MS mass measurements were observed. The method was validated using actual samples spiked with a solution containing either standards or <sup>13</sup>C-surrogates. Matrix effects were observed for the C<sub>14</sub> MCA only. It was then applied to air particulate reference materials and atmospheric samples collected by a low-volume sampler.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In contrast to the well characterized inorganic fraction in atmospheric particles, the composition of the organic carbon (OC) is still largely unknown and only a small fraction of it has been identified so far [1]. The determination of single organic species is therefore a major task in current atmospheric research [1,2]. The oxidation of vapor-phase organic compounds, in which the number of alkyl bonds is reduced and the number of alcohol and carbonyl bonds is increased, produces compounds that may have sufficiently low vapor pressures to condense onto pre-existing particles and form secondary organic aerosol. Among these oxidation products, monocarboxylic acids (MCAs) can constitute a large fraction of fine aerosols [3,4]. They have been identified in aerosols collected from remote/rural [5–9] as well as urban areas [4,6,10,11], where they can make up to half of the identifiable resolved organic mass. Their sources are as varied as biomass combustion [12–17], meat cook-

ing smoke [18–20], paved road dust [21], automobiles [22], cigarette smoke [23], and leaf surface abrasion [24].

While commonly used as an analytical technique for organic compounds, GC/MS implies, in the case of carboxylic acids, complex and time-consuming sample purification and derivatization steps that tend to complicate the sample preparation and introduce errors while increasing the risk of losses of the volatile esters during sample enrichment. Additionally, residues of the derivatization reagents in the sample may interfere with the analysis and complicate the identification of unknowns. The recent development of UHPLC, which uses columns with smaller particle sizes, has improved chromatographic resolution, and since the optimum linear velocity has a broader range, the analysis is faster without any loss of resolution. In particular the easy and fast sample pretreatment, the short analytical time, the soft ionization techniques and the simplicity of the method make the LC/MS coupling an interesting tool for qualitative and quantitative measurements of polar compounds. To the best of our knowledge, few studies [25,26] have used ToF-MS to characterize and quantify MCAs in particulate matter.

This work presents the development and validation of a fast and sensitive analytical method for the determination of benzoic

\* Corresponding author at: Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941, rue Charles Bourseul, F-59508 Douai, France.

E-mail address: [riffault@ensm-douai.fr](mailto:riffault@ensm-douai.fr) (V. Riffault).

acid and long-chain carboxylic acids ( $C_{12}$ – $C_{28}$ ) concentrations in atmospheric aerosols using ASE extraction and UHPLC/ES/ToF-MS. The different steps of the analytical process have been optimized in order to obtain the best limits of detection (LODs) and the method has been applied to various atmospheric particulate samples.

## 2. Experimental

### 2.1. Site and sampling conditions

Real atmospheric samples were obtained from an urban background site in Douai, Northern France ( $50^{\circ}22'N$ ,  $03^{\circ}04'E$ , 24 m above sea level) during two seasonal sampling periods: 28 July 2008–07 August 2008 (summer), and 14 October 2008–05 November 2008 (winter). Simultaneous  $PM_{2.5}$  measurements were performed with a 60-min time resolution (TEOM FDMS 8500, Rupprecht & Patashnick, Co., Inc.). The ambient air temperatures and relative humidity varied between 13–31 °C and 28–97% for the summer period, and 4–14 °C and 45–98% for the winter period, respectively.

Airborne particulate matter was collected on quartz fiber filters ( $\Phi = 47$  mm, Tissuquartz 2500QAT-UP Pallflex, VWR, Fontenay-sous-Bois, France). A low-volume sampler with a 2.5  $\mu$ m cut-point (Partisol Speciation 2300, Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) allowed the collection of fine particles with a volumetric flow of 10 L  $min^{-1}$ . To reduce volatilization or oxidation of compounds deposited on the filter, samples were collected continuously in 24-h periods.

Before use, quartz filters were heated for one night at 500 °C to remove any organic impurities. They were packed in a clean aluminum foil until sampling. After sampling, filters were again packed individually in aluminum foils and stored in a freezer at –20 °C until analysis.

### 2.2. Chemicals

ULC-MS solvents ( $CH_3CN$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$  and  $CH_2O_2$ ) were purchased from Biosolve (Valkenswaard, the Netherlands). Reference MCAs were obtained from Sigma–Aldrich (St-Quentin Fallavier, France) and Acros Organics (Noisy-le-Grand, France). Isotopically labeled  $^{13}C$ -MCAs (99%  $^{13}C$  atom) were obtained from Sigma–Aldrich. If standard substances at different qualities were available, the highest purity was chosen. MCAs were diluted to the desired concentrations with ULC-MS methanol and stored at –20 °C. Leucine enkephalin used as the lockspray solution for internal mass calibration was purchased from Aldrich ( $\sim 2$  mg  $L^{-1}$  in a  $CH_3CN/H_2O$  (1:1, v/v) mixture containing 0.1% formic acid). The sodium formate solution used for external mass calibration was prepared by adding solid sodium hydroxide and formic acid in ultrapure water/2-propanol (1:1, v/v). SRMs 1649a and 2584 were obtained from the National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA).

### 2.3. Pressurized fluid extraction

All the extractions were performed on an accelerated solvent extractor (ASE 200, Dionex SA, Voisins-le-Bretonneux, France). Stainless steel extraction cells of 11 mL volume were used. Prior to any extraction, the cells were disassembled and the body and end caps (including frits and seals) were soaked and sonicated in methanol (Merck, KGaA, Darmstadt, Germany) for 15 min. Furthermore the cells only filled with two cellulose filters ( $\Phi = 1.923$  cm, 049458, D28, Dionex SA) and Fontainebleau sand (VWR, Fontenay-sous-Bois, France) were at first extracted with methanol (100 °C, 1000 psi, 1 1-min cycle) before introducing the sample. For a sample extraction, cellulose filters were inserted at the outlet of each cell to retain potential debris from the samples. Then samples were

inserted into the extraction cell and finally, sand, previously heated at 500 °C during one night to remove any organic impurities, was added to fill up the cell. The extract was transferred to a collection vial after extraction. Methanol was chosen as the extraction solvent since it was used for the chromatographic separation and was very easy to evaporate.

Extracts were evaporated for enrichment under a gentle stream of nitrogen in a water bath held at 60 °C (Zymark TurboVap II) to a final volume of 500–1000  $\mu$ L. To estimate the possible losses of analytes during the evaporation, a series of five extracts were evaporated and compared to a non-concentrated extract. Losses of heavier acids ( $C_{14}$ – $C_{28}$ ) were less than 15% but for the more volatile ones ( $C_{12}$ ,  $C_{13}$  and benzoic acid) losses could be up to 40%. Results were corrected accordingly.

Before injection in the LC system, extracts were filtrated with a syringe membrane filter (PTFE, 0.2  $\mu$ m pore size, Grace, Templemars, France) without further sample preparation.

### 2.4. Separation and detection

Analyses of the extracts were performed by a Waters Acquity UPLC<sup>®</sup> system equipped with a binary solvent delivery system and an autosampler, and coupled to a LCT Premier XE time-of-flight mass spectrometer (Waters, Millford, MA, USA). The chromatographic separation was performed on a Waters Acquity UPLC<sup>®</sup> BEH-C18 column (100 mm  $\times$  2.1 mm, 1.7  $\mu$ m). Using sub-2-micron particles provided maximum efficiency in accordance with the Van Deemter theory [27]. The mobile phase consisted of (A) 5 mM formic acid in water/acetonitrile (90:10, v/v) and (B) methanol. The eluting conditions were optimized as follows: linear gradient from 90 to 100% B (0–10 min), isocratic at 100% B (10–15 min), and linear gradient from 100 to 90% B (15–20 min). The flow rate was 0.3 mL  $min^{-1}$ . The column and autosampler were maintained at 30 and 20 °C, respectively. Injection valves and syringes were washed twice before each injection with 1 mL of an acetonitrile/methanol/2-propanol (1:1:1, v/v/v) mixture then with 3 mL of methanol. The injection volume was 5  $\mu$ L. The Waters Acquity UPLC<sup>®</sup> HSS T3 column (100 mm  $\times$  2.1 mm i.d., 1.8  $\mu$ m) was also tested. It retains highly polar compounds longer than the Acquity UPLC<sup>®</sup> BEH-C18 column, but in the case of long-chain acids, no significant improvement was observed leading to an equivalent separation.

The MS detector was connected to the LC system through an electrospray (ES) source running in negative mode with a lockspray interface for accurate mass measurements. Instrument control, data acquisition and analysis were performed with MassLynx software v.4.1. Accurate mass spectra for negative ions were recorded across the range  $m/z$  50–1000 each 0.2 s in the dynamic range enhancement (DRE) mode. Due to the soft ionization conditions, all analytes were detected as deprotonated molecular ions. Nitrogen was used as the drying gas. The instrument was operated in the W-mode and tuned to a resolution of approximately 12,000 FWHM.

The mass axis was initially calibrated using a sodium formate solution. During the course of an experiment, the use of a dual-nebulizer ion source and an automated calibrant delivery system (lockmass) enabled constant auto-calibration and recording of both lockmass results and raw data. The lockmass compound (leucine enkephalin) was infused at a flow rate of 0.05 mL  $min^{-1}$  via the lockspray ionization source using a second HPLC pump (Waters Reagent Manager). The normal lockmass in the DRE mode was the negative ion  $[M+1]^{-}$  peak of leucine enkephalin at 555.2645, and the attenuated lockmass peak was the negative ion peak observed at 554.2615.

Data were collected in the centroid mode and lockmass data were averaged over 50 scans for correction. For a given peak the

most probable elemental composition of the compound was calculated by the instrument software.

### 2.5. Blanks and quality control

Two types of blanks, including solvent blanks and filter blanks, were prepared and analyzed using the validation method. Two target compounds ( $C_{16}$  and  $C_{18}$ ) were found in the solvent blank at concentrations high enough to render the quantification of these two compounds impossible. Small amounts of the other acids were found in the filter blanks, but accounting for less than 10% of the values measured in the NIST SRM samples and 15% in the field samples. Acids present in the filter blanks may come from the bonding materials of quartz filters or from bacterial activities [13]. A solvent blank was analyzed before and after sample analyses to check for the possible accumulation of analytes in the instrument.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Optimization

#### 3.1.1. Electrospray ionization and ToF analyzer

The main instrumental parameters (capillary and cone voltages, drying gas and source temperatures, drying and cone gas flows, ion guide 1 and aperture 1 voltages) were optimized to provide the unequivocal identification of MCAs at trace levels in particulate samples. Optimizations were carried out by chromatographic separation of a standard solution and the signal area obtained for each compound was plotted as a function of the settings value. Parameters were sequentially optimized, using the optimized values in the following optimization steps. For all compounds, the major peak in the mass spectra was the deprotonated molecular ion and for each parameter, a compromise providing optimal sensitivity for the set of compounds was chosen.

The capillary voltage (1000–3000 V) is one of the most important settings of the electrospray interface. 3000 V was chosen for the analysis under negative ionization conditions because it yielded a high response for all the compounds. The cone voltage (0–100 V) is sample dependent for sensitivity and does not have any effect on the resolution: best results were obtained at 60 V.

Ionization processes occur in the vapor phase and are strongly influenced by the desolvation and the source temperatures. Heating the desolvation gas improves solvent evaporation thus this temperature setting is dependent on solvent flow rate and composition. A strong influence on the eluent evaporation and spray formation was observed: between 250 and 400 °C, the response was improved, whereas above 400 °C no significant change was observed, probably indicating that a thermal equilibrium is reached where no new reduction of droplet diameter occurs and the properties of the spray are not modified or improved anymore. Heating the source block discourages solvent clustering in the reduced vacuum region of the source. The source temperature was tested between 80 and 150 °C and fixed at the maximum value.

Solvent evaporation is further enhanced by the introduction of nitrogen gas flow into the ES source. The drying gas flow (500–700 Lh<sup>-1</sup>) is dependent on the solvent flow rate and composition and the maximum response was obtained at 700 Lh<sup>-1</sup>. The influence of the cone gas flow (0–50 Lh<sup>-1</sup>) was evaluated and showed no significant effect on the signal areas. The recommended value of 20 Lh<sup>-1</sup> for the cone gas flow was chosen.

The ion guide 1 and the aperture 1 voltages affect the transmission of the sample ions into the analyzer. No influence of the ion guide 1 voltage was observed in the range 0–20 V, thus leading to a typical value of 5 V. The aperture 1 voltage affects the fragmentation and transmission of the sample ions. In general, the higher the voltage the more the fragmentation occurs. With the

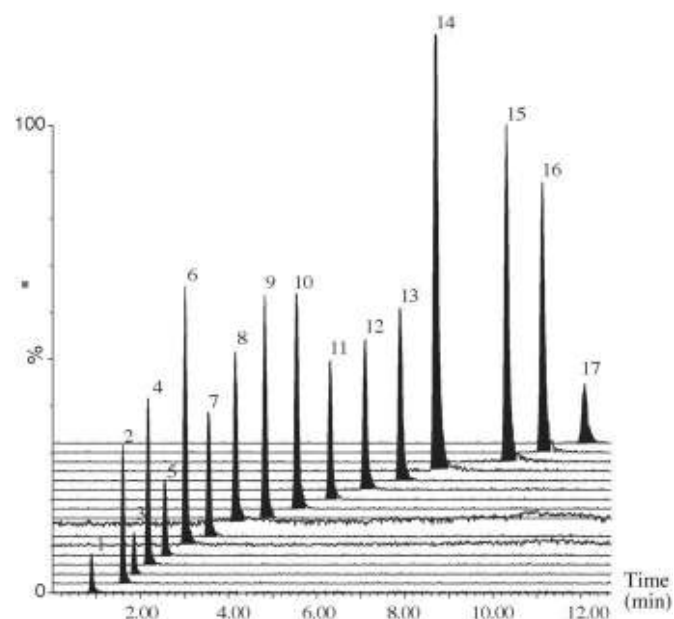


Fig. 1. LC/ToF-MS extracted ion chromatograms of a standard solution of benzoic acid and 16 MCAs with ES in negative mode. For peak labeling see Table 3.

increase of aperture 1 voltage (0–50 V), the responses of MCAs initially increased before reaching a maximum, then decreased due to partial fragment dissociation. A value of 20 V was chosen as the optimum value.

#### 3.1.2. Chromatographic conditions

In order to obtain the optimal elution conditions for the separation and determination of the constituents, various linear gradients of aqueous solution and methanol and different concentrations of acid in the mobile phase were investigated. The addition of an acid to the mobile phase was required to improve chromatographic behavior and reduce the peak tailing. In this study, formic acid concentrations of 5, 10, 15 and 20 mM were tested. Considering separation and ionization efficiencies, an addition of 5 mM of formic acid to the aqueous eluent was found a reasonable compromise.

This UHPLC method brings some advantages compared to others using HPLC mentioned in the literature in terms of sensitivity, resolution, separation efficiency, cost-efficiency and analysis run time; the speed of the analysis was improved (i) with a run time less than 20 min for all the 17 compounds with a number of carbons up to 28 (Fig. 1) whereas it typically may take more than 60 min for the complete separation and elution of similar target analytes by HPLC [28,29] and (ii) the equilibration time after gradient analysis was much shorter (only 5 min required compared to 10–15 min for HPLC).

#### 3.1.3. Extraction

Experimental design has been used as a preliminary screening tool to determine the extraction parameters having a significant effect on the response, which was calculated as the mean recovery value of 10 MCAs ( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{19}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{26}$  and  $C_{27}$ ) from filters spiked with a standard solution. It should be noted however that spiked solutions may not interact with the filter as acid-containing particles may do, thus underestimating a possible matrix effect. Anyway two successive extractions of the same sample led to conclude that all extractable MCAs were successfully extracted during the first extraction.

In our case five factors have been studied using a 2<sup>5-1</sup> fractional factorial design consisting of 16 extraction tests with differently combined settings of the five factors. These factors are listed in Table 1 together with their lower (–1) and higher levels (+1) given

**Table 1**  
Two-level fractional factorial design for the determination of significant variables for the extraction of MCAs by ASE.

Levels	Factors					Experimental response <sup>f</sup>
	a1 <sup>a</sup>	a2 <sup>b</sup>	a3 <sup>c</sup>	a4 <sup>d</sup>	a5 <sup>e</sup>	
–1	100	1000	1	60	40	
+1	150	3000	8	100	300	
Run number	Factors					Experimental response <sup>f</sup>
	a1 <sup>a</sup>	a2 <sup>b</sup>	a3 <sup>c</sup>	a4 <sup>d</sup>	a5 <sup>e</sup>	
1	–	–	–	–	+	80%
2	+	–	–	–	–	83%
3	–	+	–	–	–	89%
4	+	+	–	–	+	105%
5	–	–	+	–	–	90%
6	+	–	+	–	+	90%
7	–	+	+	–	+	92%
8	+	+	+	–	–	98%
9	–	–	–	+	–	90%
10	+	–	–	+	+	100%
11	–	+	–	+	+	91%
12	+	+	–	+	–	93%
13	–	–	+	+	+	93%
14	+	–	+	+	–	92%
15	–	+	+	+	–	92%
16	+	+	+	+	+	85%

<sup>a</sup> Temperature in °C.

<sup>b</sup> Pressure in psi.

<sup>c</sup> Static extraction time in minutes.

<sup>d</sup> Flush volume in %.

<sup>e</sup> Purge time in seconds.

<sup>f</sup> Mean recovery of 10 selected target compounds.

instrument constraints. To account for any possible trend, one experiment was replicated three times during the experimental design. The relative standard deviation (RSD) ranged between 3 and 13%, for recovery values between 68 and 108% thus ensuring the natural variability was low and that there was no blocking effect. Some compounds were not considered in the data analysis because either their RSD values (benzoic acid: 16% and C<sub>17</sub>: 23%) or their mean recovery values (C<sub>21</sub>: 169%, C<sub>24</sub>: 122%, C<sub>28</sub>: 140%) were considered too high. These recovery overestimations could be due to a contamination of either the filters or the extraction cells. Additionally, peak resolution for C<sub>28</sub> was not good enough.

Results obtained from the experimental design are shown in Table 1. Main effects and two-factor interactions have been plotted as a Pareto chart and a normal probability plot in Fig. 2. In the Pareto chart, bar lengths are proportional to the absolute value of the estimated effect, helping in comparing their relative importance. The results were also plotted as a normal probability plot, where random effects will follow a standard normal distribution and form a straight line. As can be seen, the different factors and interactions did not strongly influence the extraction within the test range.

**Table 2**  
Recovery of MCAs.

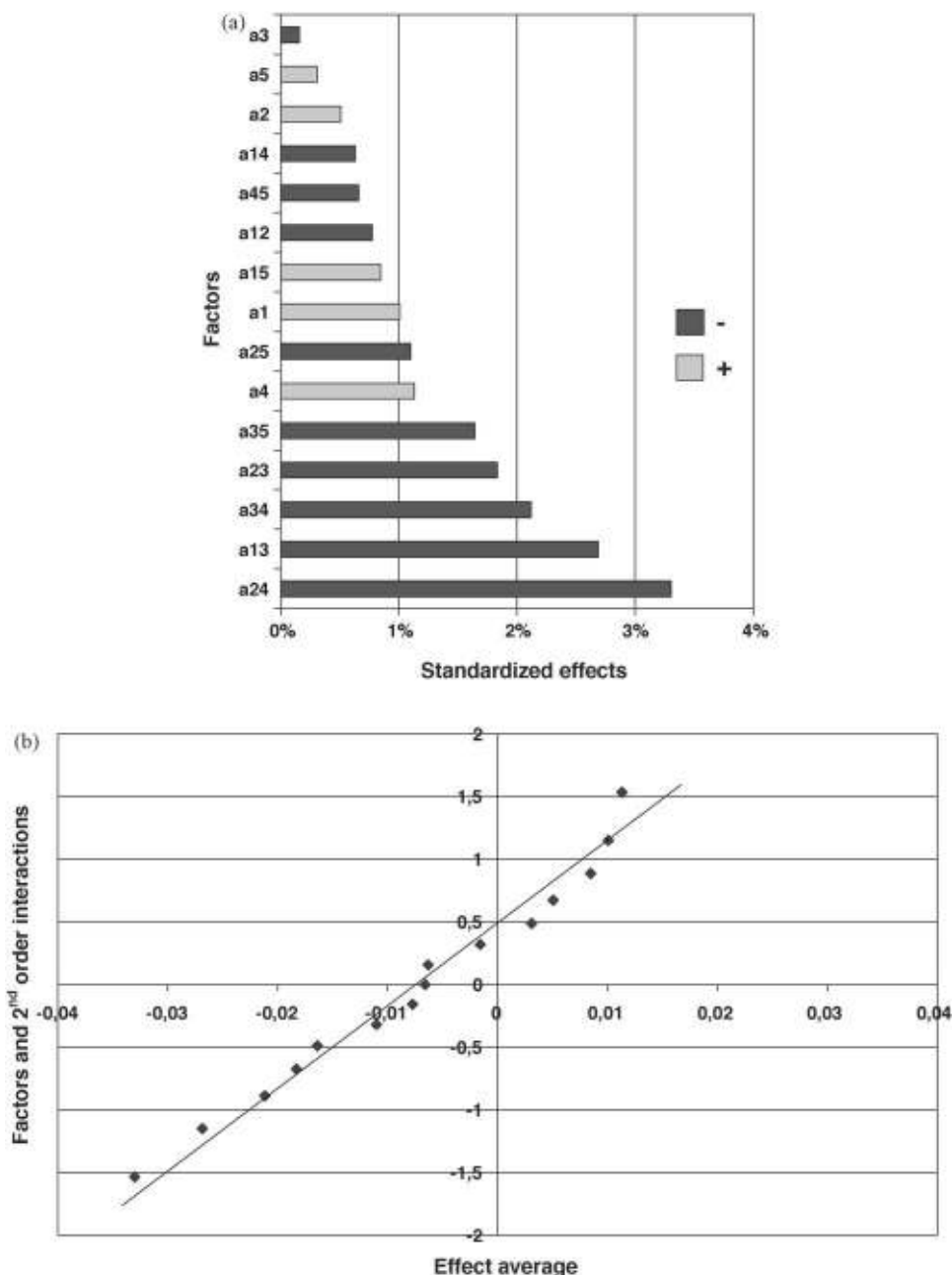
Analyte	Spiked mean (µg)	Found mean (µg)	Recovery mean (%)	RSD (%; n = 6)
Dodecanoic acid	1.592	1.432	90.0	11.7
Tridecanoic acid	1.469	1.148	78.1	7.8
Tetradecanoic acid	3.459	2.758	79.7	6.2
Pentadecanoic acid	1.683	1.772	105.3	12.0
Heptadecanoic acid	1.683	1.061	87.7	0.0
Nonadecanoic acid	1.683	1.645	97.7	9.4
Eicosanoic acid	2.020	1.914	94.7	5.9
Heneicosanoic acid	0.398	0.424	106.6	8.8
Docosanoic acid	0.643	0.555	86.3	7.2
Tricosanoic acid	0.551	0.536	97.3	3.5
Tetracosanoic acid	0.459	0.563	122.6	9.7
Hexacosanoic acid	0.551	0.572	103.8	6.7
Heptacosanoic acid	0.337	0.420	124.6	8.2
Octacosanoic acid	0.337	0.401	119.0	15.0

Taking into account the low significance of the parameters, all were fixed at their low level values in order to reduce solvent consumption and to save time. Finally, the ASE extraction pressure was set at 1000 psi, static time 1 min, flush volume 60%, purge time 40 s. Filter samples were extracted at 100 °C with methanol and preheat time was 5 min. To validate this result, extraction recoveries were performed by adding a known amount of mixture standards onto a blank filter. The filter was extracted and analyzed using the optimized method mentioned above. The reported values in Table 2 are the mean of six replicates. As can be seen the extraction method gave acceptable extraction recoveries (78–125%) with RSD values lower than 15% for all compounds. Optimized values were used for all further studies.

### 3.2. Method validation

#### 3.2.1. Accurate MS mass measurements

The accuracy of mass measurements was checked using the following procedure. The *m/z* ratio for each analyte was extracted with a mass window set at 0.01 Da from the total ion chromatogram



**Fig. 2.** (a) Pareto chart of the statistical analysis of the screening design for the extraction step. The color (grey/black) indicates the sign of the coefficient. (b) Normal probability plot.

(TIC), thus limiting the matrix interferences from coeluting impurities, as well as decreasing the noise. Accurate masses of the deprotonated molecular ions were used for both identification and quantification purposes. Data were recorded and processed through the MassLynx software, which provided a list of possible elemental formulae sorted out according to the deviation of the exact mass and the “i-fit” ratio (correlation between measured isotopic patterns and calculated ratio). For each compound, the best elemental formula corresponded to the expected molecule. Accuracies obtained in the mass measurements of the deprotonated molecules of the selected MCAs are shown in Table 3. Errors were less than 5 ppm in most cases with an average value of about 1.7 ppm. The corresponding mass spectrum together with the characteristic retention time provided unique elemental composition assignment.

The effect of matrix complexity from standard reference samples and filters was evaluated and no significant differences were observed in the accuracy compared to those prepared with pure solvents, keeping the relative error below 5 ppm. Therefore the method can be considered as specific and selective.

### 3.2.2. Analytical performance: quantification

Quantification was performed by external standard methods using standard solutions, and under full-scan conditions using the extracted ion chromatograms (with a 0.01 Da window) of the deprotonated molecule for each MCA. Calibration curves were obtained by plotting the area of analytes against the theoretical concentration of each compound, using a non-weighted linear least-squares regression. Calibration data were processed with the Wavemetrics Igor Pro 6.05 software. The concentration range covers the

**Table 3**  
LC/ES/ToF-MS accurate mass measurements for a standard solution of 17 MCAs in MeOH.

Analyte (peak no.)	$t_R$ (min)	Formula	$m/z$ calculated	$m/z$ experimental	Error	
					mDa	ppm
Benzoic acid (1)	0.89	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	121.0290	121.0300	1.0	8.3
Dodecanoic acid (2)	1.60	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	199.1698	199.1691	-0.7	-3.5
Tridecanoic acid (3)	1.85	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	213.1855	213.1855	0.0	0.0
Tetradecanoic acid (4)	2.17	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	227.2011	227.2016	0.5	2.2
Pentadecanoic acid (5)	2.55	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	241.2168	241.2164	-0.4	-1.7
Hexadecanoic acid (6)	3.01	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	255.2324	255.2316	-0.8	-3.1
Heptadecanoic acid (7)	3.54	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	269.2481	269.2480	-0.1	-0.4
Octadecanoic acid (8)	4.15	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	283.2637	283.2638	0.1	0.3
Nonadecanoic acid (9)	4.81	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	297.2794	297.2793	-0.1	-0.3
Eicosanoic acid (10)	5.53	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	311.2950	311.2956	0.6	2.0
Heneicosanoic acid (11)	6.30	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	325.3107	325.3117	1.0	3.0
Docosanoic acid (12)	7.08	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	339.3263	339.3265	0.2	0.6
Tricosanoic acid (13)	7.90	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	353.3420	353.3428	0.8	2.3
Tetracosanoic acid (14)	8.68	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	367.3576	367.3575	-0.1	-0.3
Hexacosanoic acid (15)	10.31	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	395.3889	395.3897	0.8	2.0
Heptacosanoic acid (16)	11.12	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	409.4046	409.4059	1.3	3.2
Octacosanoic acid (17)	12.08	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	423.4202	423.4213	1.1	2.6

sample concentrations measured in the field samples. The linear calibration curves of 17 selected MCAs are listed in Table 4 and shown in Fig. 3. From the results obtained, the linearity of the analytical response across the studied concentration ranges appears excellent, with  $r^2 > 0.9930$ . ToF instruments typically suffer from narrow dynamic ranges limiting their quantification capabilities. The dynamic range enhancement (DRE) provided an enhanced linear dynamic range and allowed a quantitative application of the method.

The sensitivity of the method was evaluated by determining limits of detection (LOD). LODs were defined as the concentrations with a signal-to-noise ratio (determined by peak height) of at least 3. Results ranged between  $2 \times 10^{-4}$  and  $0.06 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  for instrumental LODs (Table 4).

Method precision was checked by intra-day and inter-day variability. The intra-day variability study was carried out by the injection of the same standard solution seven consecutive times in the same day. The inter-day variability study was carried out for three successive days using the same solution. From the results obtained, the developed method was found to be precise (with intra-day variability RSD values between 1.7 and 4.7% and inter-day variability RSD values between 6.1 and 12.8%). In addition, the RSD values of retention time ( $t_R$ ) were less than 0.3% and 1.2% in run-to-run and day-to-day analysis, respectively.

**Table 4**  
Calibration curve, correlation coefficient ( $r^2$ ), test range and instrumental LODs for 17 analytes in MeOH solution.

Analyte	Calibration curve <sup>a</sup>	$r^2$	Test range (ng $\mu\text{L}^{-1}$ )	Instrumental LODs (ng $\mu\text{L}^{-1}$ )
Dodecanoic acid	$y = (64 \pm 2)x$	0.9980	0.05–4.0	0.010
Tridecanoic acid	$y = (65 \pm 1)x$	0.9991	0.03–0.6	0.008
Tetradecanoic acid	$y = (90 \pm 2)x$	0.9957	0.04–1.6	0.007
Pentadecanoic acid	$y = (127 \pm 2)x$	0.9990	0.02–0.8	0.004
Hexadecanoic acid	$y = (152 \pm 2)x$	0.9997	0.04–1.6	0.013
Heptadecanoic acid	$y = (170 \pm 1)x$	0.9999	0.02–0.9	0.005
Octadecanoic acid	$y = (221 \pm 5)x$	0.9994	0.04–0.8	0.012
Nonadecanoic acid	$y = (305 \pm 4)x$	0.9986	0.02–0.3	0.001
Eicosanoic acid	$y = (353 \pm 9)x$	0.9979	0.02–0.3	0.002
Heneicosanoic acid	$y = (476 \pm 7)x$	0.9983	0.008–0.1	0.0009
Docosanoic acid	$y = (567 \pm 16)x$	0.9956	0.008–0.1	0.0016
Tricosanoic acid	$y = (775 \pm 19)x$	0.9960	0.007–0.1	0.0008
Tetracosanoic acid	$y = (913 \pm 22)x$	0.9963	0.004–0.2	0.0014
Hexacosanoic acid	$y = (1551 \pm 46)x$	0.9930	0.007–0.06	0.0008
Heptacosanoic acid	$y = (2519 \pm 59)x$	0.9955	0.003–0.06	0.0002
Octacosanoic acid	$y = (434 \pm 7)x$	0.9981	0.01–0.2	0.002
Benzoic acid	$y = (28 \pm 1)x$	0.9956	0.03–0.5	0.015

<sup>a</sup> y: peak area; x: concentrations of standards (ng  $\mu\text{L}^{-1}$ );  $1 \sigma$  statistical uncertainty.

### 3.2.3. Matrix effects

Suppression or enhancement of analyte responses by matrix material (or matrix effects) has been reported previously in electrospray mass spectrometry [30–32]. First, matrix effects were investigated by comparing extracted actual samples (collected simultaneously) spiked with known amounts of a standard solution of <sup>13</sup>C-labeled C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub> MCAs at analyte levels close to atmospheric concentrations (900  $\mu\text{L}$  of extract + 100  $\mu\text{L}$  standard) to a matrix-free standard solution (900  $\mu\text{L}$  methanol + 100  $\mu\text{L}$  standard). The effect of electrospray ionization is shown in Fig. 4 where the number of extracted filters is an indicator for the matrix concentration level. As can be seen, the PA ratios (spiked samples vs. reference) were close to unity for all spiked compounds except for C<sub>14</sub> and no matrix effects were observed regardless of the matrix concentration level. In order to investigate the whole range of the chromatogram, additional experiments were performed using known amounts (30, 60 and 90  $\mu\text{L}$ ) of a standard MCA solution to spike, extracts from real samples collected simultaneously. C<sub>13</sub>, C<sub>18</sub> and benzoic acid were not quantified during these experiments. Fig. 5 shows the calculated ratios of the differences between the concentration levels. If there is no matrix effect, the result must be equal to 100%, suppression ion gives a percentage inferior to 100% and enhancement a superior one. Considering measurement uncertainties, matrix effects could be observed again for C<sub>14</sub> and for C<sub>15</sub>, C<sub>21</sub> and C<sub>23</sub> as well. The area ratios for those compounds seem



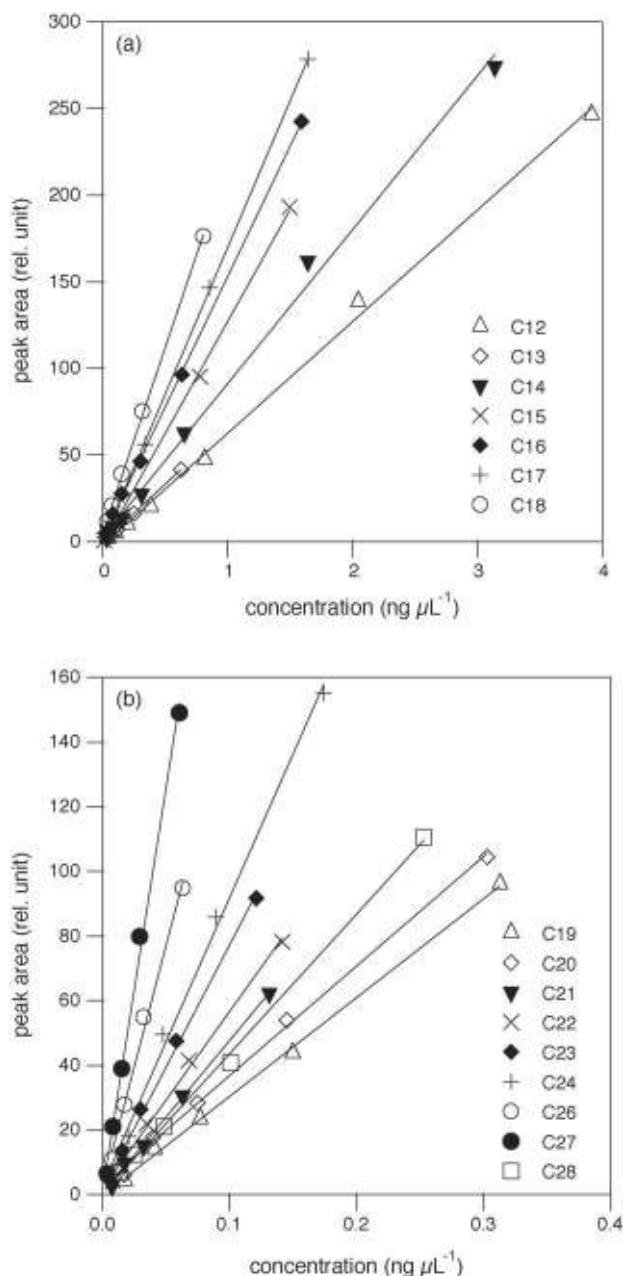


Fig. 3. Calibration curves for C<sub>12</sub>–C<sub>28</sub> MCAs (using linear non-weighted fits).

to indicate that co-extracted matrix substances reduced ionization efficiency and results were corrected accordingly.

### 3.3. Applications

#### 3.3.1. Monocarboxylic acid concentrations in air particulate reference materials

The optimized LC/ToF-MS method was applied to the analysis of aerosol samples. Two air particulate matter standard reference materials (Urban Dust SRM 1649a and Indoor Dust SRM 2584, NIST, Gaithersburg, MD) were analyzed. These two sets of particles, though not certified for MCAs, were chosen as they provide a complex enough matrix of atmospheric particles. Target compounds were identified on the basis of comparison of retention times and accurate MS masses (lower than 5 ppm) obtained from the analysis of the standard compounds. Results are listed in Table 5. To the best of our knowledge, this study is the first one to report some mono-

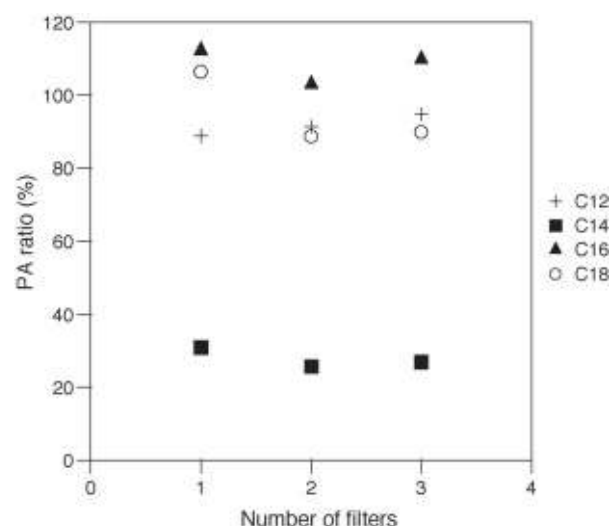


Fig. 4. Ion suppression for spiked compounds against number of extracted real filters and spiked volume on blank filters.

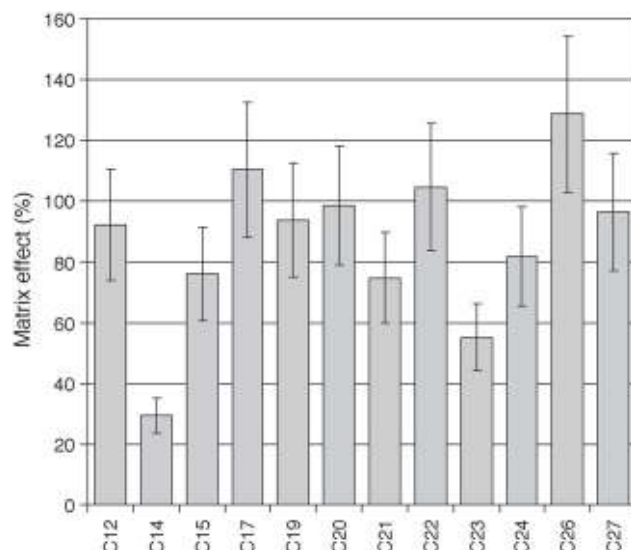


Fig. 5. Matrix effect (%) calculated as the ratios of differences between concentration levels.

Table 5

MCA concentrations (ng mg<sup>-1</sup>) in SRM 1649a (urban dust) and SRM 2584 (indoor dust).

Analyte	SRM 1649a <sup>a,b</sup>	SRM 2584 <sup>c,b</sup>
Dodecanoic acid	4.6 (1.6)	625 (11)
Tridecanoic acid	1.4 (0.04)	n.d.
Tetradecanoic acid	40.6 (7.2)	3103 (223)
Pentadecanoic acid	5.2 (0.9)	215 (66)
Heptadecanoic acid	12.6 (1.9)	166 (9)
Nonadecanoic acid	18.1 (2.7)	24.3 (2.8)
Eicosanoic acid	72.6 (6.0)	144 (7)
Heneicosanoic acid	26.6 (1.2)	16.4 (2.8)
Docosanoic acid	89.2 (7.4)	105 (8)
Tricosanoic acid	57.2 (2.2)	43.9 (3.4)
Tetracosanoic acid	64.6 (0.4)	89.9 (6.6)
Hexacosanoic acid	69.1 (4.0)	74.8 (5.5)
Heptacosanoic acid	14.5 (2.1)	12.2 (0.8)
Octacosanoic acid	170 (10)	118 (3)
Benzoic acid	393 (15)	560 (67)

n.d.: not detected (below LOD).

<sup>a</sup> Approximately 5 mg, three replicates.

<sup>b</sup> Mean concentration (standard deviation).

<sup>c</sup> Approximately 10 mg, three replicates.

**Table 6**  
Mean atmospheric MCA concentrations at an urban background site in Douai during sixteen 24-h sampling days (summer and winter 2008).

Analyte	Concentration <sup>a</sup> ng m <sup>-3</sup>		ng mg <sup>-1</sup>	
	Summer	Winter	Summer	Winter
Dodecanoic acid	9.9 (3.8–22.4)	1.9 (1.0–4.7)	537 (107–1677)	165 (22–162)
Tridecanoic acid	1.2 (0.8–1.8)	n.d.	52 (32–83)	n.d.
Tetradecanoic acid	18.1 (3.0–37.7)	2.1 (0.8–3.8)	836 (208–1951)	156 (23–487)
Pentadecanoic acid	1.2 (0.2–3.7)	0.3 (0.2–0.4)	39 (1–106)	21 (3–54)
Heptadecanoic acid	0.7 (0.2–1.4)	0.6 (0.3–1.0)	34 (11–54)	36 (15–66)
Nonadecanoic acid	0.3 (0.1–0.7)	0.4 (0.2–0.6)	15 (4–23)	23 (12–34)
Eicosanoic acid	1.6 (0.6–2.7)	2.0 (0.7–3.6)	70 (39–126)	113 (61–170)
Heneicosanoic acid	0.4 (0.2–0.9)	1.0 (0.3–1.7)	19 (8–44)	60 (30–98)
Docosanoic acid	2.2 (0.9–4.2)	6.0 (1.6–10.8)	100 (60–197)	333 (212–533)
Tricosanoic acid	1.2 (0.6–2.2)	2.6 (0.9–4.6)	55 (30–104)	153 (74–237)
Tetracosanoic acid	1.7 (0.8–2.5)	3.4 (1.3–5.9)	75 (45–108)	195 (105–288)
Hexacosanoic acid	2.1 (0.7–3.0)	2.8 (1.2–5.2)	94 (48–151)	158 (87–216)
Heptacosanoic acid	0.3 (0.1–0.4)	0.3 (0.1–0.6)	14 (7–20)	18 (8–25)
Octacosanoic acid	2.6 (0.9–5.1)	4.3 (2.0–7.8)	118 (60–265)	257 (100–384)
Benzoic acid	12.6 (6.5–25.7)	10.9 (7.8–16.4)	704 (182–1919)	792 (176–1658)

n.d.: not detected (below LOD).

<sup>a</sup> Mean concentration (minimum–maximum).

carboxylic acid concentrations in these materials. Though they are not adequate tracers of aerosol emissions due to their ubiquitous behavior, fatty acids can be used as fingerprints to discriminate between origins. Longer chain acids are originating from terrestrial plants whereas shorter ones indicate a microbial origin including marine plankton [9,24]. Cooking has also been found to be a major contributor of <C<sub>20</sub> acids in urban areas; for instance, 21% of the primary fine organic carbon particle emissions in the Los Angeles area is due to meat cooking [19]. Indoor dust presents largely higher concentrations of <C<sub>20</sub> MCAs than urban dust, with a strong even/odd carbon preference. Concerning >C<sub>20</sub> MCA, concentrations in both samples are in the same order of magnitude. Benzoic acid was the predominant compound in both samples. Its anthropogenic sources include the oxidation of toluene and the photochemical degradation of aromatic compounds in engine exhausts [22] as well as the photochemical degradation of benzoic acid esters used as fragrance ingredients [33] which can contribute to both indoor and outdoor concentrations.

### 3.3.2. Monocarboxylic acid concentrations in real air samples

The proposed method was also applied to the analysis of MCAs in ambient air samples. PM<sub>2.5</sub> samples collected during four weeks between July 28 and November 5, 2008 in Douai were analyzed to show the applicability of the method to ambient aerosol. The quantified results obtained are summarized in Table 6. The number

of observations was insufficient to investigate the environmental behavior of MCAs, which would go beyond the scope of this work; nevertheless some interesting preliminary results were obtained and are discussed below.

All target compounds (except C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub>) were properly identified and quantified by LC/ES/ToF-MS. Average MCA concentrations varied between 0.30 ng m<sup>-3</sup> for C<sub>15</sub> and 18.1 ng m<sup>-3</sup> for C<sub>14</sub>. C<sub>14</sub> and C<sub>22</sub> were the prevalent linear monocarboxylic acids during summer and winter periods, respectively. Benzoic acid was detected at levels significantly higher than those obtained in the NIST samples. The presence of a car park near the sampling instrument could explain these values. The homologous compound distribution of MCAs (C<sub>12</sub>–C<sub>28</sub>) in the samples exhibited also a strong even/odd carbon number predominance, indicating a biogenic origin. The most abundant homologues were C<sub>12</sub> and C<sub>14</sub> during the summertime, which suggest a predominantly microbial source caused by the high temperature and humidity besides anthropogenic contribution. The >C<sub>20</sub> homologues of MCAs present higher concentrations in winter than in summer. The higher winter amount of waxy acids was probably due to the higher wax content in dead leaves and from wind abrasion [34]. Data from previous studies carried out in an urban or suburban environment [5,29,35–42] are listed in Table 7. The Douai urban background site presents similar MCA concentrations as Philadelphia, Houston and Gwangju for most compounds but on average lower concentrations than most cities previously

**Table 7**  
Comparison of concentration levels of long-chain MCAs in urban and suburban aerosols (ng m<sup>-3</sup>).

Analyte	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>
Summer concentration levels																
Douai, France [this work]	9.9	1.2	18.1	1.2	–	0.7	–	0.3	1.6	0.4	2.2	1.2	1.7	2.1	0.3	2.6
Vienna, Austria [5]	14	–	36	3.2	45	–	66	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Philadelphia, USA [35]	1.1	0.9	5.7	3.6	89.1	4.7	76.5	0.7	2.6	0.5	1.7	0.6	2.0	1.6	0.4	1.3
Hong Kong, China [29]	14.4	2.1	15.2	3.9	310	66.5	115	2.7	17.5	6.5	43.5	22.6	71.4	46.2	–	92.9
Houston, USA [36]	–	0.32	4.59	1.63	17.10	1.74	43.98	1.01	4.28	2.38	5.47	2.27	7.32	3.42	2.50	1.74
Algiers, Algeria [37]	27.1	4.3	47.8	24.7	118.8	7.2	39.5	1.8	4.1	1.1	3.5	1.3	5.2	2.8	0.2	1.1
Gwangju, Korea [38]	–	–	2.5	2.8	11.6	1.5	11.6	0.5	1.0	0.5	1.4	0.7	1.4	0.7	0.2	0.8
Santiago, Chile [39]	32.2	13.0	38.1	23.1	280.9	22.9	93.6	6.8	13.8	4.8	35.3	8.7	10.2	6.6	1.3	12.9
Winter concentration levels																
Douai, France [this work]	1.9	–	2.1	0.3	–	0.6	–	0.4	2.0	1.0	6.0	2.6	3.4	2.8	0.3	4.3
Algiers, Algeria [37]	67.0	36.9	521.0	263.9	446.2	25.5	193.4	6.4	13.0	2.2	15.5	5.0	25.4	15.1	1.5	4.2
Santiago, Chile [39]	19.5	40.2	127.0	27.1	130.1	21.7	34.1	16.1	18.5	16.1	56.2	10.8	8.9	6.5	0.3	8.5
Annually averaged concentration levels																
West L.A., USA [40]	3.7	3.3	14.4	4.3	118.3	3.4	57.7	0.79	4.3	1.7	7.5	2.0	12.5	7.1	0.66	2.9
Denver, USA [41]	3.08	0.22	4.58	0.99	18.08	0.62	11.28	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Birmingham, UK [42]	6.02	1.86	7.59	2.71	13.63	1.73	10.31	0.47	2.15	0.42	2.99	0.60	2.22	1.43	0.17	1.07

investigated. The C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub> MCAs (not quantified in this work) were the most abundant compounds in all studies.

#### 4. Conclusion

This method presents the first development and validation of an UHPLC/ESI/ToF-MS method for the determination of benzoic and long-chain MCAs in atmospheric samples. It allows for the separation and analysis of 15 up to C<sub>28</sub> MCAs with a rapid analysis time of 20 min. The reduction of analysis time and solvent consumption are possible with the use of 1.7 μm particles. Good recovery and precision were obtained with the ASE system. Increased confidence in compound identification in complex matrices such as atmospheric particles can be obtained by ToF-MS with good detection sensitivity. A successful application of the method to complex real samples demonstrated that this method represents an attractive alternative tool to more established derivatization-based GC/MS techniques.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank the Research Institute of Industrial Environment (IRENI) which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Education and Research, and European funds (FEDER). The authors are also grateful to Benoît Herbin for his technical support and to the anonymous reviewers for helpful comments.

#### References

- [1] M.C. Jacobson, H.-C. Hansson, K.J. Noone, R.J. Charlson, *Rev. Geophys.* 38 (2000) 267.
- [2] M. Kanakidou, J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Hjorth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 1053.
- [3] P. Saxena, L.M. Hildemann, *J. Atmos. Chem.* 24 (1996) 57.
- [4] M. Zheng, M. Fang, F. Wang, K.L. To, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2691.
- [5] A. Limbeck, H. Puxbaum, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1847.
- [6] B.R.T. Simoneit, R.E. Cox, L.J. Standley, *Atmos. Environ.* 22 (1988) (1967) 983.
- [7] C.A. Pio, C.A. Alves, A.C. Duarte, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1365.
- [8] C.A. Pio, C.A. Alves, A.C. Duarte, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 389.
- [9] H. Tervahattu, J. Juhanoja, V. Vaida, A.F. Tuck, J.V. Niemi, K. Kupiainen, M. kulmala, H. Vehkamäki, *J. Geophys. Res.* 110 (2005) D06207.
- [10] B.R.T. Simoneit, G. Sheng, X. Chen, J. Fu, J. Zhang, Y. Xu, *Atmos. Environ. Part A: Gen. Top.* 25 (1991) 2111.
- [11] C. Alves, C. Pio, A. Duarte, *Phys. Chem. Earth Part B: Hydrol. Oceans Atmos.* 24 (1999) 705.
- [12] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 13.
- [13] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2665.
- [14] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1442.
- [15] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1716.
- [16] C.G. Nolte, J.J. Schauer, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1912.
- [17] M.R. Abas, B.R.T. Simoneit, V. Elias, J.A. Cabral, J.N. Cardoso, *Chemosphere* 30 (1995) 995.
- [18] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1566.
- [19] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1112.
- [20] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 567.
- [21] C.G. Nolte, J.J. Schauer, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4273.
- [22] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 636.
- [23] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1375.
- [24] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2700.
- [25] P. Anttila, T. Hyötyläinen, A. Heikkilä, M. Jussila, J. Finell, M. Kulmala, M.-L. Riekkola, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 337.
- [26] J. Pol, B. Hohnova, M. Jussila, T. Hyötyläinen, *J. Chromatogr. A* 1130 (2006) 64.
- [27] D. Guillard, D.T.T. Nguyen, S. Rudaz, J.-L. Veuthey, *J. Chromatogr. A* 1149 (2007) 20.
- [28] R. Ladji, N. Yassaa, A. Cecinato, B.Y. Meklati, *Atmos. Res.* 86 (2007) 249.
- [29] Y.C. Li, J.Z. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7616.
- [30] J.-B. Baugros, C. Cren-Olivé, B. Giroud, J.-Y. Gauvrit, P. Lantéri, M.-F. Grenier-Loustalot, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4941.
- [31] C. Coscollà, V. Yusà, P. Martí, A. Pastor, *J. Chromatogr. A* 1200 (2008) 100.
- [32] D. Van Pinxteren, H. Herrmann, *J. Chromatogr. A* 1171 (2007) 112.
- [33] T. Shibamoto, K. Umano, *Cutan. Ocul. Toxicol.* 4 (1995) 97.
- [34] Z.G. Guo, L.F. Sheng, J.L. Feng, M. Fang, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 1825.
- [35] M. Li, S.R. McDow, D.J. Tollerud, M.A. Mazurek, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 2260.
- [36] Z. Yue, M.P. Fraser, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 3253.
- [37] R. Ladji, N. Yassaa, C. Balducci, A. Cecinato, B.Y. Meklati, *Atmos. Res.* 92 (2009) 258.
- [38] S.S. Park, M.-S. Bae, J.J. Schauer, Y.J. Kim, S. Yong Cho, S. Jai Kim, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 4182.
- [39] M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola, D. von Baer, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 3851.
- [40] W.F. Rogge, M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Atmos. Environ. Part A: Gen. Top.* 27 (1993) 1309.
- [41] S.J. Dutton, J.J. Schauer, S. Vedal, M.P. Hannigan, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 1136.
- [42] S. Harrad, S. Hassoun, M.S. Callen Romero, R.M. Harrison, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4985.