

**Etude simultanée de la composition chimique de la fraction organique des particules secondaires et de la phase gazeuse atmosphériques en site réel et en atmosphère simulée**

Stéphanie Rossignol, Laura Chiappini, Jean-François Doussin, Emilie Perraudin

► **To cite this version:**

Stéphanie Rossignol, Laura Chiappini, Jean-François Doussin, Emilie Perraudin. Etude simultanée de la composition chimique de la fraction organique des particules secondaires et de la phase gazeuse atmosphériques en site réel et en atmosphère simulée. 25. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2010), Jan 2010, Paris, France. pp.NC. ineris-00973551

**HAL Id: ineris-00973551**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973551>**

Submitted on 4 Apr 2014

**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.

# ETUDE SIMULTANEE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FRACTION ORGANIQUE DES PARTICULES SECONDAIRES ET DE LA PHASE GAZEUSE ATMOSPHERIQUES EN SITE REEL ET EN ATMOSPHERE SIMULEE

S. Rossignol\*(1), L. Chiappini(1), E. Perraudin(2), J.F. Doussin(2)

(1) Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 60550, Verneuil-en-Halatte  
stephanie.rossignol@ineris.fr

(2) Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques,  
Université Paris 12 Val de Marne, 94010 Créteil

## TITLE

Simultaneous study of gas phase and secondary organic aerosols' chemical composition in real atmospheres and atmospheric simulation chamber

## ABSTRACT

Secondary Organic Aerosols (SOAs) are formed in the atmosphere by gas-to-particle conversion of oxygenated Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs). However, the community currently lacks data to describe these multiphase phenomena and assess their climate and health impacts. This analytical work intends to improve our understanding of SOA by an original study based on the development of a simultaneous sampling method for gaseous and particulate phases. Both phases are analyzed by the same sensitive and rapid analytical technique coupling thermal-desorption, gas chromatography and mass spectrometry (TD-GC-MS). The method involves derivatization of oxygenated SVOCs, in gas and particulate phases, on a solid support fitting with TD, to improve their analytical response and facilitate their identification. This work presents this development performed combining smog chamber experiments and the MEGAPOLI field campaign.

## RESUME

Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont formés dans l'atmosphère par conversion de gaz organiques en particules ; ils sont issus de l'oxydation en phase gazeuse de Composés Organiques Volatils (COV) précurseurs, menant à la formation de Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) oxygénés se partageant entre les phases gazeuse et particulaire. La communauté manque actuellement de données pour décrire ces phénomènes multiphasiques et évaluer leurs impacts climatiques et sanitaires. Ce travail analytique se propose ainsi d'améliorer notre connaissance des AOS par une étude originale basée sur la mise au point d'une méthode de prélèvement simultané des phases gazeuse et particulaire et leur analyse par une même technique analytique sensible et rapide, le couplage thermo-désorption/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (TD-GC-MS). La méthode consiste en une dérivatisation indispensable des COSV oxygénés, prélevés en phase gazeuse comme en phase particulaire, sur un support solide thermo-désorbable afin d'améliorer leur réponse analytique et de faciliter leur identification. Ce travail présente le développement réalisé à partir d'expériences en chambres de simulation atmosphérique - dont CESAM, chambre spécialement conçue pour l'étude des phénomènes multiphasiques - et de la campagne de terrain du projet européen MEGAPOLI.

## 1. Introduction

Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont formés dans l'atmosphère terrestre par des processus de conversion de gaz organiques en particules. Ils sont issus de l'oxydation en phase gazeuse de Composés Organiques Volatils (COV) précurseurs, d'origine anthropique ou biotique, menant à la formation de Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) oxygénés, se partageant entre les phases gazeuse et particulaire, soit par condensation sur des aérosols préexistant dans le milieu, soit par nucléation c'est-à-dire formation de nouvelles particules. Les AOS participent à la physico-chimie atmosphérique et influent :

- sur le climat, en réfléchissant et diffusant le rayonnement solaire et en jouant le rôle de noyaux de condensation pour les nuages

- sur la santé des populations, de part leur dimension submicronique qui favorise le franchissement des barrières respiratoires et, potentiellement, leur composition chimique.

Toutefois, du fait de la grande complexité de la chimie atmosphérique et de la composition de la matière organique secondaire, la communauté manque actuellement de données pour décrire pleinement ces phénomènes multiphasiques, caractériser les voies de formation des AOS, leur composition chimique et leur devenir atmosphérique et évaluer et prévoir précisément leurs impacts climatiques et sanitaires, notamment par modélisation.

Ce travail se propose de participer à l'amélioration de la connaissance des cycles de vie de l'AOS et d'alimenter les modèles de chimie atmosphériques et de toxicologie (relation structure moléculaire - toxicité) :

- en identifiant les composés précurseurs d'AOS, les traceurs de sources et les COSV majoritaires en fonction des paramètres environnementaux (types de précurseurs, température, humidité relative)

- en caractérisant les mécanismes chimiques de formation et d'évolution des AOS,

- en étudiant spécifiquement le partage des espèces entre phases gazeuse et particulaire et l'influence des paramètres environnementaux et de la réactivité dans les deux phases sur cette partition.

Afin d'y parvenir, cette étude originale est basée sur deux axes principaux :

1. la mise au point d'une méthode de prélèvement simultané des phases gazeuse et particulaire et l'analyse à l'échelle moléculaire des deux phases par une seule et même technique analytique.

2. une double approche d'expériences en chambre de simulation atmosphérique (échantillon simplifié et conditions maîtrisées) et de prélèvements sur le terrain (échantillon réel), et ce pour la mise au point de la technique analytique comme pour l'étude des processus multiphasiques liés à l'AOS.

La première étape du travail a consisté à déterminer les méthodes qui serviront de base à l'étude. Il s'agit d'une première définition du système de prélèvement simultané des phases gazeuse et particulaire en adéquation avec la technique d'extraction/analyse choisie pour sa grande sensibilité, la thermo-désorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (TD-GC-MS).

Une phase de développement analytique est ensuite nécessaire à l'adaptation de ces techniques de base aux composés organiques secondaires, fonctionnalisés et polaires, et difficilement analysables en TD-GC-MS. Ce travail passe par la mise au point et la caractérisation de méthodes de dérivation des composés fonctionnalisés facilitant à la fois leur analyse et leur identification. Afin d'étudier dans un premier temps la faisabilité d'une dérivation sur support solide thermo-désorbable, puis d'optimiser les méthodes, ont été réalisés des prélèvements en chambre de simulation, sur composés uniquement gazeux puis sur atmosphère multiphasique, et des prélèvements en atmosphère réelle, au cours de la campagne de mesure MEGAPOLI en région parisienne, afin de confronter la méthode à des échantillons complexes.

## 2. Méthodes

### 2.1. Technique d'extraction et d'analyse des échantillons

L'étude fine, à l'échelle moléculaire, de la composition chimique de la matière organique secondaire atmosphérique requiert trois caractéristiques principales de la part de la méthode d'extraction/analyse :

- une très grande sensibilité, les composés recherchés se trouvant pour la plupart à l'état de traces

- une technique séparative puissante, afin de décomposer efficacement une matrice excessivement complexe
- une technique de quantification et d'identification structurale des composés analysés, ceux-ci étant pour la plupart inconnus *a priori*.

Afin de satisfaire à ces conditions, les techniques choisies pour cette étude sont :

- **L'extraction par Thermo-Désorption (TD)**, c'est-à-dire par volatilisation des composés par élévation de température du support sur lequel ils sont piégés. Cette méthode permet d'injecter la quasi-totalité de l'échantillon prélevé (ce qui n'est pas le cas lors d'extraction au solvant), de minimiser les manipulations (donc de limiter les pertes et contaminations) et d'obtenir ainsi une grande sensibilité. Elle permet également de traiter un grand nombre d'échantillons en peu de temps, l'instrumentation étant entièrement automatisée.
- **La séparation des composés par Chromatographie en phase Gazeuse (GC)**. Elle permet de séparer un grand nombre de composés volatils et semi-volatils qui constitue la cible principale de cette étude.
- **La Détection par Spectrométrie de Masse (MS)** : elle permet la quantification et l'identification structurale de composés inconnus *a priori* par complémentarité de l'impact électronique et de l'ionisation chimique.

Il s'agit ainsi d'une technique « off-line » aux nombreux avantages, applicable à la fois aux gaz et aux aérosols. Elle va néanmoins conditionner les choix des supports de prélèvement qui devront en effet supporter les fortes températures, environ 300°C, nécessaires à la thermo-désorption. Elle guidera donc en partie la définition du système de prélèvement simultané des phases gazeuse et particulaire.

## 2.2. Définition du système de prélèvement

Le système de prélèvement simultané des phases gazeuse et particulaire doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- Prélèvement des deux phases sur un même pas de temps
- Prélèvements sur supports thermo-désorbables afin de minimiser la manipulation ultérieure des échantillons et conserver ainsi un des principaux avantages de l'extraction thermique.

Le mode de prélèvement simultané gaz/particules défini ainsi en première approche est un prélèvement en série des deux phases de type « filtre + tubes d'adsorbant », qui est un montage simple et compact (Figure 1). Ce choix repose un artefact positif de prélèvement, par adsorption de gaz sur le filtre, qui peut s'avérer négligeable pour les familles de composés ciblés (Chiappini *et al.* 2006). L'importance de cet artefact sera testée en chambre de simulation, par des prélèvements avec et sans dénudeur permettant de prélever les gaz en amont du filtre.

De façon à satisfaire aux conditions de la thermo-désorption, le support de prélèvement choisi pour la phase particulaire est un filtre en fibre de quartz et celui pour la phase gazeuse une phase adsorbante supportant une température supérieure ou égale à 270°C, le Tenax TA (polymère poreux).

Le système de prélèvement destiné aux mesures de terrain devant être aussi souple et fonctionnel que possible, le préleveur commercial Partisol Spéciation modèle 2300, de la Rupprecht & Patashnick Co., USA, a été sélectionné pour réaliser le montage (Figure 1).

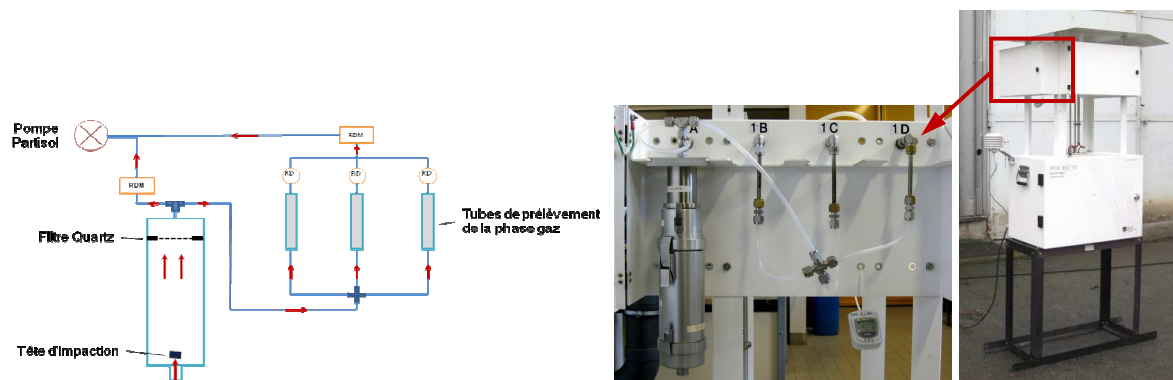


Figure 1 : Schéma et photographie du dispositif de prélèvement simultané des phases particulaire et gazeuse.

Le Partisol Spéciation est classiquement utilisé pour le prélèvement des phases particulaire et gazeuse, respectivement sur filtre et sur dénudeur ou sur mousses, à l'aide de cartouche ChemComb. Ces cartouches se composent d'une tête d'impaction (PM 10, 2,5 ou 1), d'un porte filtres (47 mm de diamètre) et d'un espace permettant l'utilisation de différents types de dénudeurs. Cette potentialité est particulièrement intéressante pour l'évaluation des artefacts de mesure mentionnés précédemment.

Utilisé lors des essais présentés ci-après, ce montage est cependant en cours de modification. En effet, il apparait d'une part que le prélèvement des deux phases sur le même flux d'air n'est pas une condition fondamentale de l'étude, et d'autre part qu'un découplage (prélèvement en parallèle des deux phases) donnerait plus de souplesse à la méthode (dénudeur en amont du filtre, filtre Téflon en amont des tubes d'adsorbant pour limiter l'artefact négatif sur la phase gaz, etc.).

### 3. Dérivatisation des composés organiques secondaires

L'objectif de la phase de développement analytique de ce travail est de mettre au point une technique de dérivation performante des composés fonctionnalisés difficilement analysables en TD-GC-MS tout en conservant les avantages de la thermo-désorption, et notamment la minimisation de la manipulation des échantillons. Pour ce faire, il est envisagé de réaliser la dérivation directement sur les supports solides de prélèvement. Deux agents de dérivation sont choisis pour deux familles de composés fonctionnalisés : les carbonyles et les hydroxylés.

La PFBHA (O-2,3,4,5,6,-(pentafluorobenzyl) hydroxylamine) est utilisée pour la dérivation des aldéhydes et cétones car largement employée par la communauté (e.g. Healy *et al.* 2008, Ho & Yu 2002, Jones & Ham 2008, Ortiz *et al.* 2006, Temime *et al.* 2007, Yu *et al.* 1998). La réaction est classiquement réalisée en milieux aqueux. L'ozone atmosphérique peut éventuellement générer un artefact négatif sur les mesures par réactions avec les composés dérivatisés.

La MTBSTFA (N-méthyl-N-(tert-butyldiméthylsilyl) trifluoro-acétamide), formant des composés tertibutyltriméthylsilyl, est employée pour la dérivation des alcools et acides carboxyliques. L'agent et ses dérivés étant sensibles à l'hydrolyse (réaction classiquement réalisée en solvant organique) une attention particulière sera portée à la maîtrise de l'humidité relative de l'air ambiant prélevé.

Dans le cas du prélèvement de la phase gazeuse, l'adsorbant Tenax TA est imprégné d'agent de dérivation avant prélèvement (par vaporisation/sublimation d'agent sous flux de gaz inerte), afin de coupler prélèvement et dérivation et de minimiser la manipulation des échantillons. Il n'est en revanche pas judicieux d'employer une technique similaire pour le prélèvement des aérosols, l'imprégnation du filtre quartz risquant d'entraîner un fort artefact positif de chimisorption des gaz. La dérivation est donc réalisée *a posteriori* du prélèvement, soit par thermo-désorption du filtre et repiégeage des composés sur Tenax TA imprégné d'agent de dérivation, soit par exposition des filtres aux vapeurs d'agent de dérivation.

### 4. Essais préliminaires en atmosphère réelle sans dérivation et en atmosphère simulée d'aldéhydes gazeux

Afin de tester préalablement la viabilité du système de prélèvement un essai a été réalisé sans dérivation en atmosphère réelle sur le site de l'INERIS. Les résultats révèlent une complémentarité entre les chromatogrammes des deux phases (Figure 2, a)) traduisant une différence de volatilité logique entre les deux types d'échantillons permettant, en première approche, d'estimer la méthode appropriée au prélèvement simultané et séparé des deux phases.

L'objectif des premiers prélèvements en atmosphère simulée est d'estimer notre capacité à prélever et dériver en une étape sur Tenax TA une série d'aldéhydes simples en concentrations connues en phase gazeuse, proches des concentrations atmosphériques. Pour cela, deux séries de prélèvements sont réalisées sur la chambre d'exposition de l'INERIS, une première en air sec et une seconde en air humide à 50% d'humidité relative, sans ozone. Pour chaque série, sont effectués six prélèvements sur tubes Tenax TA imprégnés de PFBHA.

Les aldéhydes dérivatisés identifiés sont au nombre de cinq sur les huit générés (Figure 2) : le butanal, le crotonaldéhyde, le pentanal, l'hexanal et le benzaldéhyde. Les aldéhydes les plus légers

en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ne sont pas identifiables et sont très probablement coélusés avec le pic de PFBHA. Chaque pic d'aldéhyde dérivatisé est dédoublé, traduisant la formation de deux isomères de configuration, E et Z. La comparaison des résultats en atmosphère sèche et humide révèle une nette amélioration d'une part des rendements de dérivatisation des composés (x 2) et d'autre part de la répétabilité des mesures en présence d'humidité. (diminution de 15 à 10% d'erreur en moyenne) Cette observation concorde avec le fait que la réaction de dérivatisation avec la PFBHA est catalysée par les ions H<sup>+</sup> et est généralement réalisée en milieux aqueux. La quantification du pentanal a par ailleurs permis de montrer que le piégeage chimique de ce composé est quasi-total à 50% HR (valeur théorique : 14,3 µg/m<sup>3</sup>, valeur mesurée : 13,9 µg/m<sup>3</sup>).

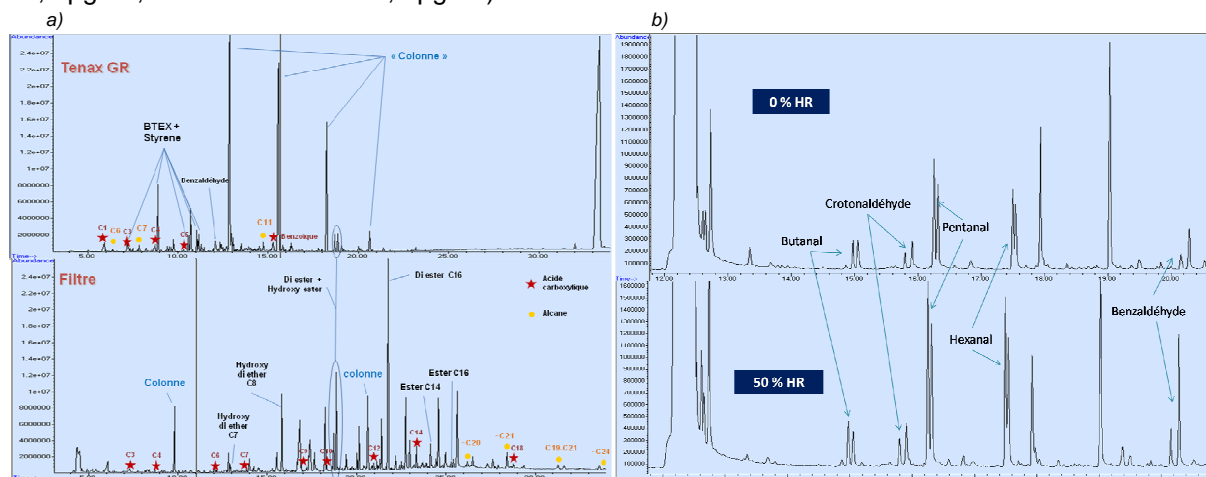


Figure 2 : Chromatogrammes obtenus a) lors du prélèvement en atmosphère réelle sur site INERIS, sans agent de dérivatisation (Tenax GR = phase gazeuse, Filtre = phase particulaire), b) lors de l'essai en atmosphère simulée d'aldéhydes gazeux à 0 et 50% d'humidité relative.

## 5. Prélèvements simultanés gaz/particules en atmosphère simulée et en atmosphère réelle

Des prélèvements multiphasiques ont été réalisés d'une part par formation d'AOS par ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en chambre de simulation atmosphérique, CESAM, au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil, et d'autres part en atmosphère réelle, pendant le mois de juillet 2009 sur site périurbain (sud-ouest parisien) au cours de la campagne de mesure du projet européen MEGAPOLI sur la pollution des méga-cités.

En vue d'optimiser l'efficacité de piégeage (non perçage des tubes) et les rendements de chimisorption (piégeage/dérivatisation par réaction avec l'agent de dérivatisation) de la phase gazeuse sur Tenax TA imprégné d'agent de dérivatisation, les objectifs de ces mesures ont été :

- De tester les protocoles définis d'imprégnation du Tenax TA en agent de dérivatisation et d'en améliorer éventuellement l'homogénéité
- D'ajuster le débit de prélèvement vis-à-vis des réactions de dérivatisation
- De tester des pièges à ozone pour le prélèvement sur Tenax TA – PFBHA
- De tester un piège à eau pour le prélèvement sur Tenax TA – MTBSTFA.

Ces campagnes ont eu également pour but de prélever un nombre suffisant d'échantillons particuliers destiné à l'étude des protocoles de dérivatisation de la matière organique secondaire en phase condensée (échantillons en cours d'analyse).

### 5.1. Résultats et perspectives des prélèvements gazeux sur Tenax TA – PFBHA

La quasi-totalité des essais réalisés au cours de la campagne de terrain a montré une répétabilité correcte entre les doublons. Ce résultat positif sera à caractériser plus finement par une étude de reproductibilité menée pour différentes conditions environnementales de température, d'humidité relative, de concentrations en ozone et de concentration en polluants. Néanmoins la présence de composés étudiés dans les tubes de garde révèle le perçage des tubes échantillon dans certains cas, montrant la nécessité d'améliorer l'efficacité de piégeage et de déterminer les volumes de perçage des tubes imprégnés. Par ailleurs, les deux types de piège à ozone testés (scrubbers à l'iodure de potassium et dénudeur « nid d'abeille ») piègent la totalité des composés recherchés et ne seront donc pas employés par la suite.

En atmosphère simulée comme en atmosphère réelle il n'a pas été possible d'observer l'influence de l'humidité de l'air sur les prélèvements, l'ensemble des essais ayant été réalisé à humidité identique (respectivement 50% et 30%HR en atmosphère simulée et réelle).

## 5.2. Résultats et perspectives des prélèvements gazeux sur Tenax TA – MTBSTFA

Les essais ont en premier lieu mis en évidence la variabilité des mesures et la sensibilité de la méthode à l'humidité relative de l'air. Les pièges à eaux testés, chlorure de magnésium lors de l'essai en chambre de simulation et tamis moléculaire lors de la présente campagne, n'ayant pas donné de résultats satisfaisants (colmatation et piégeage des composés ciblés), il sera indispensable de travailler à la définition d'un nouveau mode de séchage du flux d'air perturbant le moins possible la mesure des composés, par membrane Nafion® ou Aerosol Dryer par exemple. Suivant les futurs résultats qui seront obtenus sur la dérivation des échantillons particulaires, il pourra être déterminé si un séchage en amont du filtre quartz est nécessaire ou si seul le tube de prélèvement de la phase gazeuse exige un tel dispositif.

Malgré ces premiers résultats ainsi difficilement exploitables, il a pu être également mis en évidence la nécessité d'améliorer les rendements de chimi-sorption (présence de composés non dérivatisés dans les échantillons) et de piégeage (présence non négligeable de composés dans les tubes de garde). Pour cela, seront dans un premier temps optimisés le protocole d'imprégnation du Tenax TA et le débit de prélèvement. La quantité de MTBSTFA à introduire sera également étudiée, en fonction notamment des limitations de la méthode analytique TD-GC-MS.

## 6. Conclusions et perspectives

Le travail réalisé a permis de mettre au point une méthode de prélèvement simultané des phases particulaires et gazeuse, spécialement conçue pour les composés organiques secondaires atmosphériques et ainsi particulièrement intéressante dans le cadre des études sur les AOS. Si l'étape de développement analytique n'est pas achevée et a concerné essentiellement le prélèvement de la phase gazeuse, l'avancée actuelle des travaux permet :

- de montrer la viabilité de la dérivation des carboxylés sur Tenax TA - PFBHA, et la nécessité de caractériser et de s'affranchir des variations dues au taux d'humidité relative de l'air.
- de mettre en évidence la nécessité préalable de définir un système de séchage performant pour le prélèvement des hydroxylés sur Tenax TA – MTBSTFA, avant d'optimiser le rendement de piégeage chimique.

Outre l'influence de l'humidité relative sur le prélèvement de la phase gazeuse, l'analyse des échantillons particulaires recueillis au cours de la campagne MEGAPOLI constituera également une priorité des travaux à venir, afin de caractériser les méthodes de dérivation des aérosols.

## Bibliographie

- Chiappini, L., Carrasco, N., Temime, B., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Wenger, J.C., & Doussin, J.F. (2006) Gaseous and particulate products from the atmospheric ozonolysis of a biogenic hydrocarbon, sabinene. *Environ. Chem.*, 3, 286-296.
- Healy, R.M., Wenger, J.C., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., & Dommen, J. (2008) Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3215-3230.
- Ho, S.S.H., & Yu, J.Z. (2002) Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption. *Anal. Chem.*, 74, 1232-1240.
- Jones, B.T., & Ham, J.E. (2008) [alpha]-Terpineol reactions with the nitrate radical: Rate constant and gas-phase products. *Atmospheric Environment*, 42, 6689-6698.
- Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q., & Sakamoto, K. (2006) Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area. *Atmospheric Research*, 82, 709-718.
- Temime, B., Healy, R.M., & Wenger, J.C. (2007) A denuder-filter sampling technique for the detection of gas and particle phase carbonyl compounds. *Environmental Science & Technology*, 41, 6514-6520.
- Yu, J.Z., Flagan, R.C., & Seinfeld, J.H. (1998) Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 32, 2357-2370.