

Abstract

HO_x ($\text{OH}+\text{HO}_2$) and RO_2 radicals are involved in oxidation processes in the gas phase, generating secondary products impacting the air quality and human health. Understanding these oxidation processes through the quantification of these radicals is still challenging because of their low concentrations ($< \text{ppt}$) and high reactivity. There are only a few instruments worldwide allowing to perform such measurements, among them, the UL (University of Lille)-FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion) instrument. It is based on LIF (Laser Induced Fluorescence) detection of OH at low pressure. It allows the direct measurement of OH and indirect measurement of HO_2 after chemical conversion to OH through the addition of low NO concentrations at the entrance of the FAGE cell. During this thesis, the instrument has been improved for the quantification of RO_2 radicals. Two complementary measurements allow to access to RO_2 concentration, either by using the HO_2 cell and injecting high NO concentration at the entrance of the FAGE cell or by adding a RO_x -conversion reactor on top of a FAGE cell. This technique is based on a two-step chemical conversion of RO_2 radicals into HO_2 in the conversion reactor coupled to a FAGE cell and its subsequent detection in the FAGE cell after conversion in OH. We can also measure another useful parameter using a FAGE cell coupled to a photolysis reactor: the OH reactivity (sum of OH losses).

The UL-FAGE instrument has been improved and used during this work for laboratory measurements (reactivity configuration) to study the oxidation mechanisms of reactions important for indoor and outdoor chemistry involving HO_x radicals. During summer 2022, the UL-FAGE participated in an RO_2 intercomparison campaign which took place at the SAPHIR chamber (Jülich, Germany). Nine groups using different instruments participated in this campaign. The performance of the UL-FAGE instrument for the OH, HO_2 and RO_2 measurement under a wide range of atmospherically relevant chemical conditions (e.g. water vapor, nitrogen oxide, various organic compound, day and night chemistry) has been investigated during this campaign. Finally, the UL-FAGE in both quantification and reactivity configuration was deployed to a field campaign (ACROSS) in the Rambouillet forest. The reactivity was measured at two different heights (at the ground and above the canopy) whereas the radical concentrations were measured only at the ground.

Keywords: Atmospheric chemistry, HO_x and RO_2 radicals, FAGE instrument, field campaigns, simulation chamber, kinetic studies

Les radicaux HO_x (OH+HO₂) et RO₂ sont impliqués dans les processus d'oxydation en phase gazeuse, générant des produits secondaires ayant un impact sur la qualité de l'air et la santé humaine. La compréhension de ces processus d'oxydation par la quantification de ces radicaux reste un défi en raison de leurs faibles concentrations (< ppt) et de leur réactivité élevée. Il n'existe que quelques instruments dans le monde permettant d'effectuer de telles mesures, dont l'instrument de l'Université de Lille (UL-FAGE: Fluorescence Assay by Gas Expansion). Il est basé sur la détection par LIF (Laser Induced Fluorescence) de OH à basse pression. Il permet la mesure directe de OH et la mesure indirecte de HO₂ par conversion chimique en OH après l'ajout d'une faible concentration de NO à l'entrée de la cellule FAGE. Au cours de cette thèse, l'instrument a été amélioré pour la quantification des radicaux RO₂. Deux mesures complémentaires permettent d'accéder à la concentration de RO₂, soit en utilisant la cellule HO₂ et en injectant une concentration élevée de NO à l'entrée de la cellule de détection, soit en couplant un réacteur de conversion RO_x à une cellule FAGE. Cette technique est basée sur la conversion chimique en deux étapes des radicaux RO₂ en HO₂ dans le réacteur de conversion couplé à une cellule FAGE. Nous pouvons également mesurer un autre paramètre en utilisant une cellule FAGE couplée à une cellule de photolyse : la réactivité d'OH (somme des pertes OH).

L'instrument UL-FAGE a été amélioré et utilisé au cours de cette thèse pour des mesures en laboratoire (configuration de réactivité) afin d'étudier les mécanismes d'oxydation importants pour la chimie intérieure et extérieure impliquant les radicaux HO_x. Au cours de l'été 2022, l'UL-FAGE a participé à une campagne d'intercomparaison RO₂ qui s'est déroulée dans la chambre SAPHIR (Jülich, Allemagne). Neuf groupes utilisant différents instruments ont participé à cette campagne. Les performances des instruments UL-FAGE pour la mesure de OH, HO₂ et RO₂ dans une large gamme de conditions chimiques atmosphériques (tels que la vapeur d'eau, le niveau en oxydes d'azote, la présence de divers composés organiques, chimie de jour et de nuit) ont été étudiées au cours de cette campagne. Enfin, l'UL-FAGE en configuration de quantification et de réactivité a été déployé pour une campagne de terrain (ACROSS) dans la forêt de Rambouillet, avec des mesures de réactivité à deux hauteurs différentes (au sol et au-dessus de la canopée) et des mesures de concentrations en radicaux au sol.

Mots-clés: Chimie atmosphérique, radicaux HO_x et RO₂, instrument FAGE, campagnes de terrain, chambre de simulation, études cinétiques.