

Présentation du dispositif FAGE et utilisation

Contexte

Le radical hydroxyle, OH, amorce l'oxydation de la presque totalité des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. Il y joue donc un rôle majeur. De plus il existe un pseudo-équilibre rapide entre les radicaux OH et HO₂ rendant la concentration de ces espèces fortement corrélées. Il est donc primordial d'obtenir expérimentalement des concentrations absolues des radicaux OH et HO₂ afin de les utiliser comme données d'entrée ou de comparaison pour la modélisation de la chimie atmosphérique et plus particulièrement pour la validation des modèles chimiques utilisés. Cependant la quantification du radical OH dans la troposphère, partie basse de l'atmosphère, est délicate. Du fait de sa grande réactivité, sa concentration y est très faible (10⁵-10⁶ molécules/cm³, moins de 1 ppt) et varie rapidement en fonction des conditions telles que l'ensoleillement ou la présence de différentes espèces chimiques. Pour pouvoir le quantifier, il faut une technique très sensible, sélective et mobile afin d'effectuer des campagnes de mesure dans différents environnements (atmosphère propre, polluée, forêt, bord de mer) permettant de mettre en évidence l'ensemble des mécanismes chimiques où il est impliqué. Il n'existe que peu de dispositifs expérimentaux dans le monde permettant d'effectuer ces mesures. Ils sont basés sur différentes techniques tels que la Fluorescence Induite par Laser, l'absorption, la spectrométrie de masse après conversion chimique ...

Dans le cadre de la plate-forme de métrologie de Lille, le laboratoire PC2A a pu construire un nouveau dispositif de détection de OH et HO₂ basé sur la technique très sensible et sélective de Fluorescence Induite par Laser (FIL) après Expansion Gazeuse (en anglais "Fluorescence Assay by Gas Expansion" : FAGE), premier dispositif de ce type en France.

Description du dispositif

Le principe de la mesure est simple : une fraction de l'atmosphère est prélevée localement par pompage au travers d'un petit orifice (1 mm) et détendu en continu, sans perte à la paroi, dans une cellule basse pression, couplée à un dispositif de détection des radicaux par FIL. La FIL est basée sur l'excitation électronique du radical OH (transition A-X (0-0)) à 308 nm et la détection de la fluorescence à la même longueur d'onde. Ce schéma d'excitation/collection n'est pas classique, en effet, on préfère en général utiliser une excitation à 282 nm (transition A-X (1-0)) et une collection à 308 nm permettant une bonne séparation spectrale du signal de fluorescence. Cependant, la photolyse de l'ozone, également présent dans l'atmosphère, à 282 nm entraîne la formation d'OH en quantité non négligeable par le laser d'excitation et ne permet pas de réaliser des mesures fiables. Pour limiter ce processus, on utilise une excitation/détection à 308 nm qui rend cependant plus délicate la collection de la fluorescence. Elle nécessite l'expansion des gaz : la chute en pression qui en résulte augmente la durée de vie de la fluorescence et une séparation temporelle entre la fluorescence et la diffusion élastique est alors possible par l'utilisation d'un délai entre l'excitation et la détection. De plus, la chute brutale en température liée à l'expansion gazeuse présente l'autre avantage de figer les réactions chimiques entre le prélèvement et la détection.

La haute sensibilité de l'instrument est obtenue en utilisant un laser haute cadence (5 kHz) permettant un moyennage tout en conservant une bonne résolution

temporelle, mais aussi une cellule de multipassage pour l'excitation laser et un détecteur très sensible dans l'UV de type CPM (channel photomultiplier).

Le signal de FIL n'étant que proportionnel à la concentration de OH, un calibrage est nécessaire. Il est réalisé au moyen d'un réacteur permettant de générer une concentration connue d'OH. Ce réacteur permet de photolyser de l'eau sous conditions contrôlées et donc de générer des quantités de radicaux OH connues et proches des concentrations atmosphériques. La sortie du réacteur est placée au dessus du cône de prélèvement. Grâce à ce calibrage, nous avons pu déterminer la sensibilité de notre dispositif : $3 \cdot 10^6$ molécules/cm³ pour une résolution temporelle de 30 secondes. Cette sensibilité, proche de celle des dispositifs existants pourra être améliorée en modifiant, entre autre, le contrôle de l'ouverture du détecteur.

Enfin, il est possible de quantifier le radical HO₂ avec le même dispositif expérimental en ajoutant un faible excès de NO qui par réaction avec HO₂ conduit à la formation de OH, selon la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$. OH est mesurable alors par fluorescence.

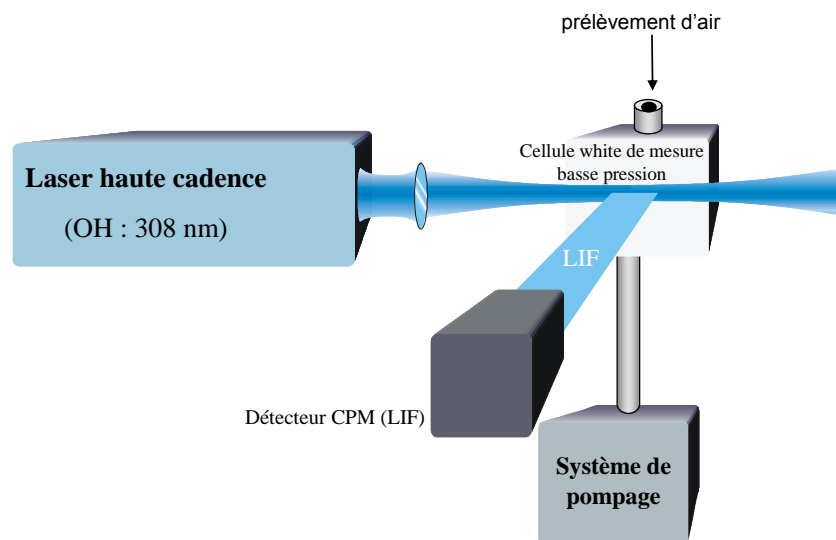


Figure 1 : schéma du dispositif expérimental

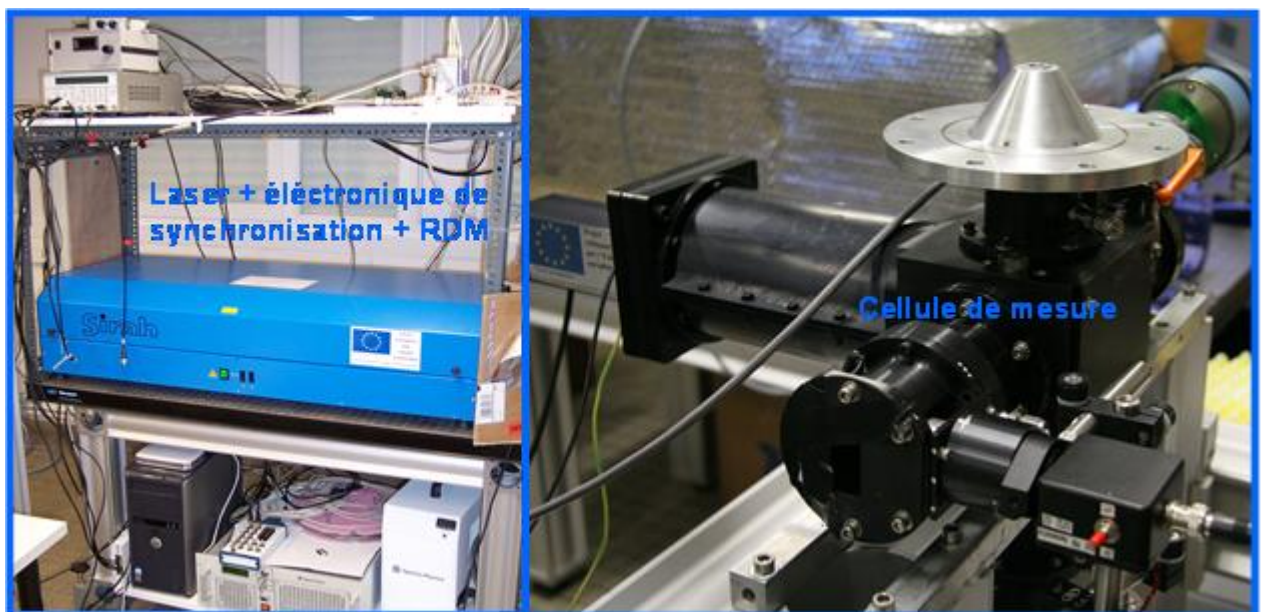


Figure 2 : photos du dispositif

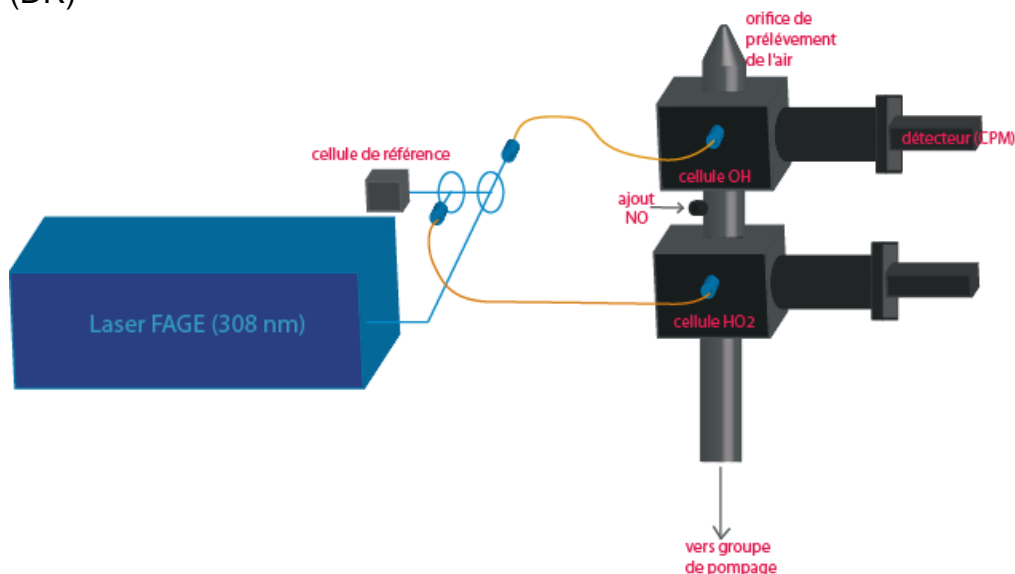
Projets

Le dispositif FAGE est opérationnel et mobile et aura plusieurs utilisations :

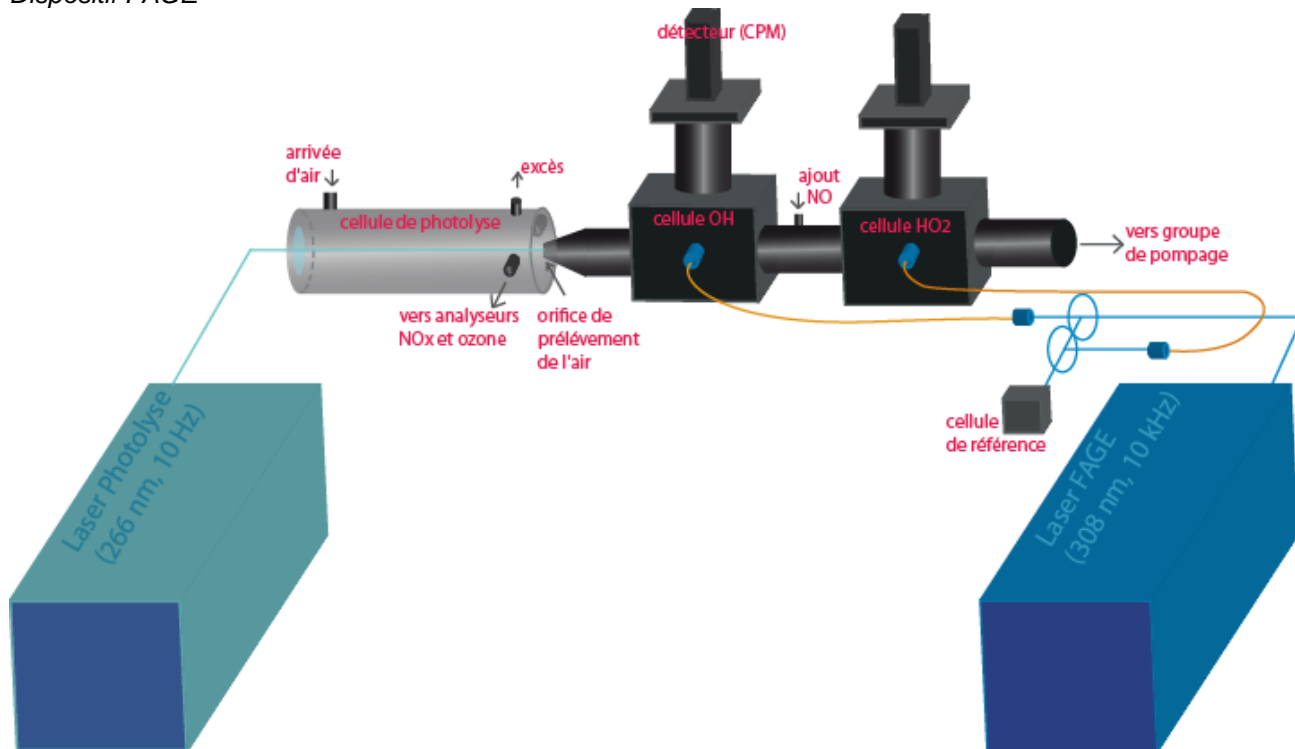
- l'une ponctuelle sur le terrain consistant à participer à des campagnes de mesures nationales et internationales,
- l'autre, en laboratoire, visant à améliorer la compréhension des mécanismes chimiques atmosphérique mais aussi de combustion dans les domaines de haute pression (10 bars) et basse température (<1000 K) où le radical HO₂ est le principal oxydant. Cela sera possible grâce au couplage de la cellule de mesure FAGE avec une cellule de photolyse utilisable dans les conditions précitées.

Personnes impliquées :

Alexander Parker (post-doctorant), Coralie Schoemaeker (CR), Christa Fittschen (DR)



Dispositif FAGE



Dispositif FAGE couplé à une cellule de photolyse pour mesures cinétiques

Avantages des CPM :

- Sensibilité dans l'UV (meilleure que des PM classiques)
- Plus facilement gatable (en principe, c'est vrai pour les CPM avec alim négative, pour les alims positives (voir publi Kanaya, des études supplémentaires doivent être menées))
- Plus facile de faire du comptage avec les modules intégrant l'électronique