

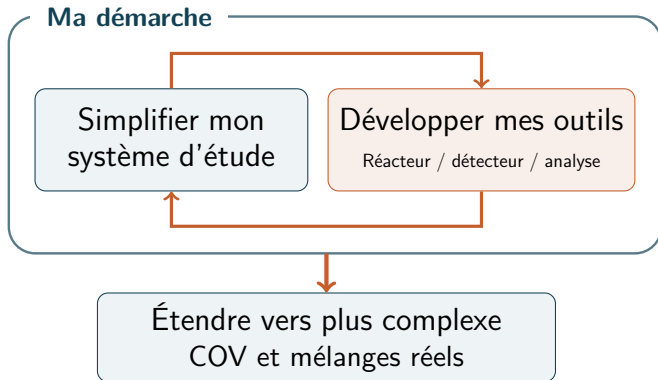
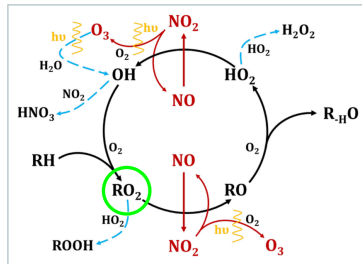
Suivre les espèces organiques réactives dans l'atmosphère

PTR-TOF-MS, cinétique et rôle des interfaces

Olivier Durif

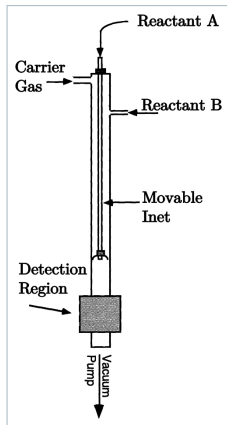
Max Planck Institute, Stuttgart | 30 mars 2026

Projet EPHEMERAL — étude des radicaux peroxy (RO_2)

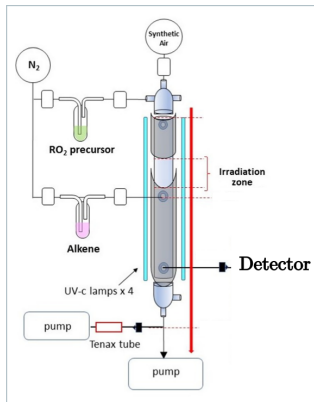


Que veut dire simplifier ?

Injecteur mobile

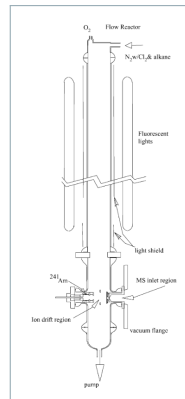


Photolyse variable



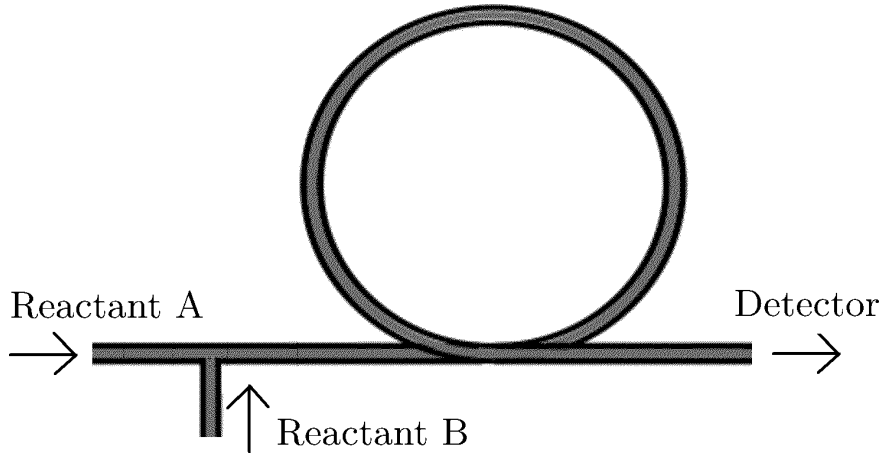
Nozière, PCCP, 2023

Photolyse variable



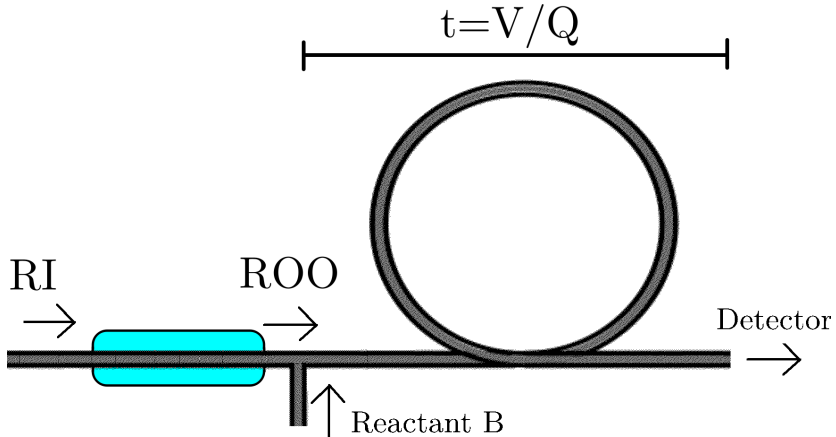
Hanson, 2004, Int. J. Mass Spectrom.

Que peut-on faire au plus simple ?



Simplement ce dont on a besoin pour de la cinétique.

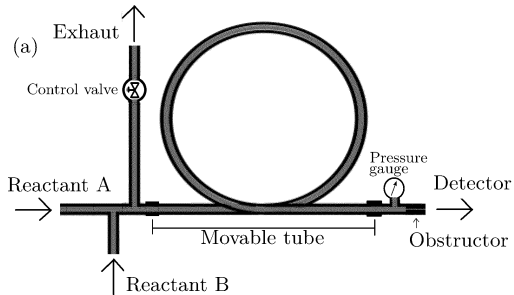
Version adaptée aux RO₂



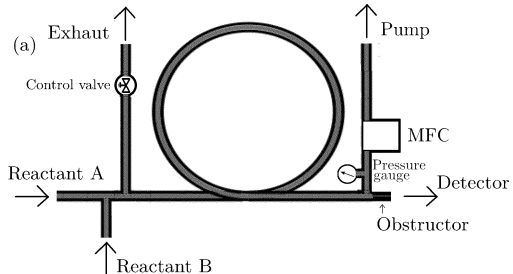
Ce qu'il faut pour une cinétique de RO₂ organiques.

Variantes du flow tube

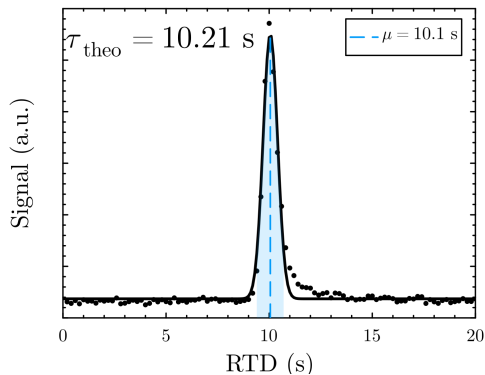
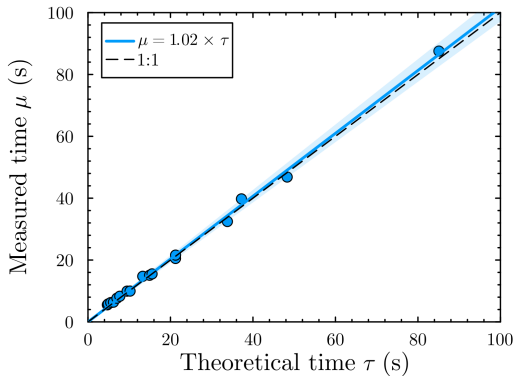
Longueur variable



Débit variable



Le temps de résidence est bien contraint

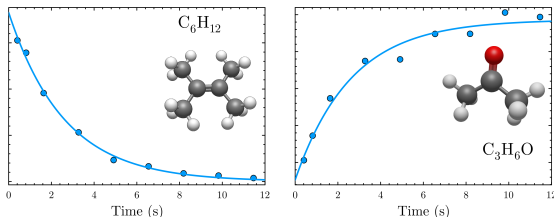


Durif, ArXiv (2026)

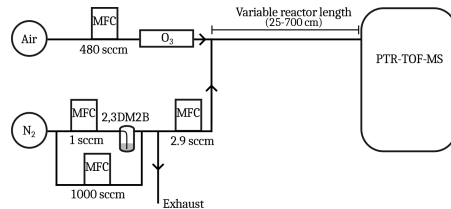
$$t = V/Q$$

$$t/\Delta t = 10$$

Caractérisation chimique avec l'ozonolysis du DMB



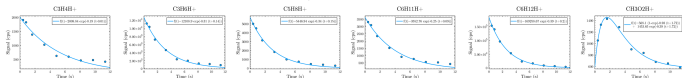
Durif, ArXiv (2026)



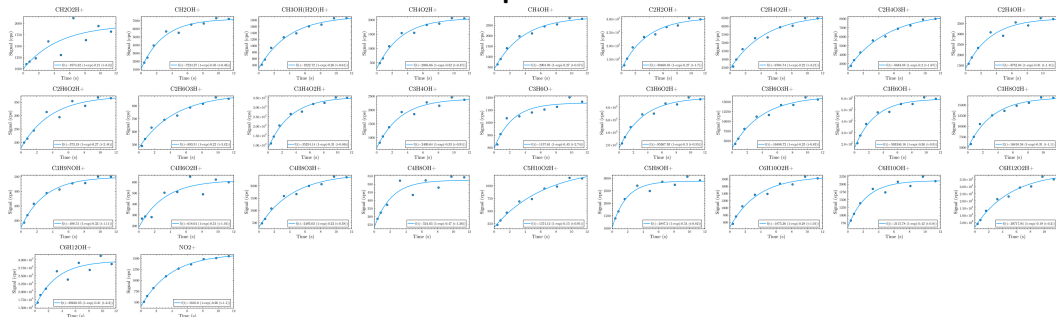
(Huie and Herron (1975) : 1.1×10^{-15} at 298 K ; Japar et al. (1974) : 1.5×10^{-15} at 299 K)

35 espèces suivies dans une seule expérience

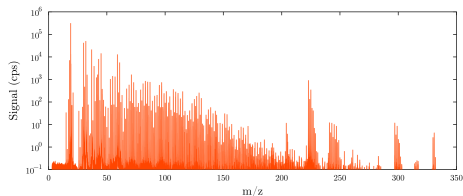
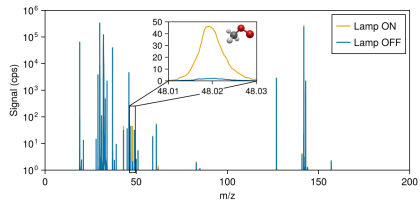
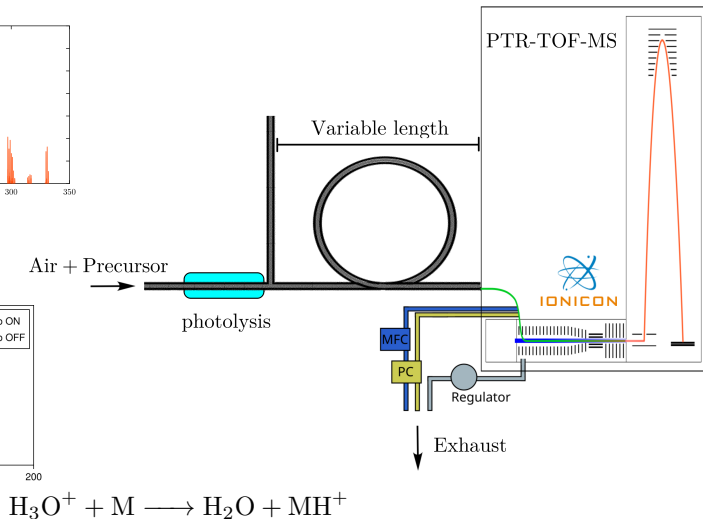
5 réactifs + 1 intermédiaire



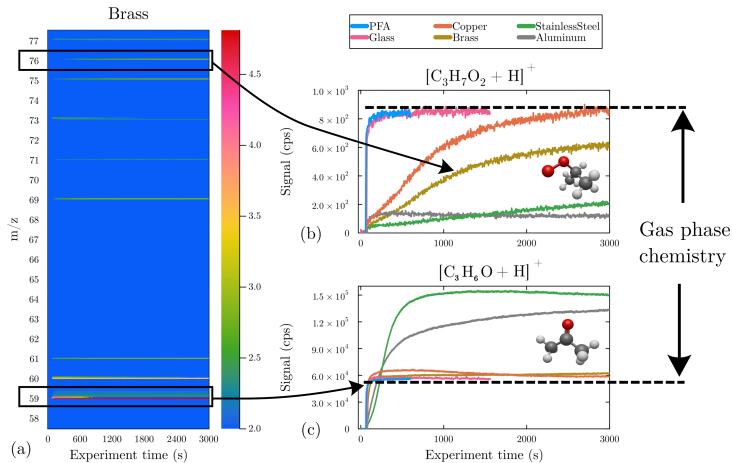
29 produits



La plateforme complète

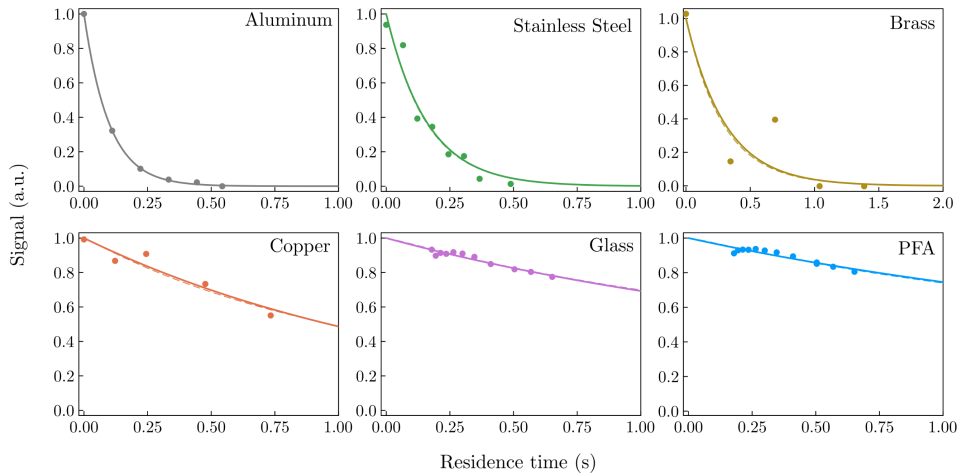


Le matériau du réacteur change la chimie observée



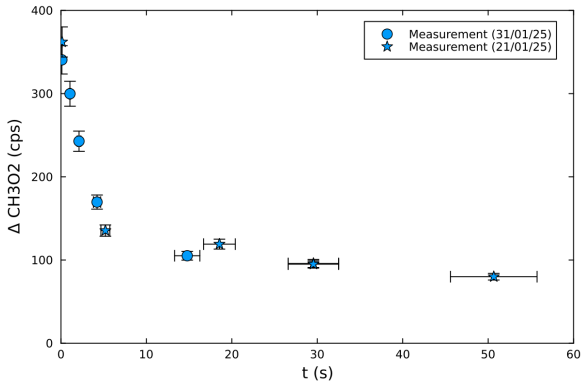
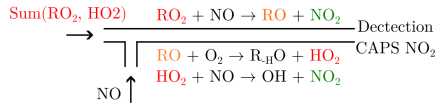
Durif, JACS AU (2024)

Mesures cinétiques selon le matériau du réacteur



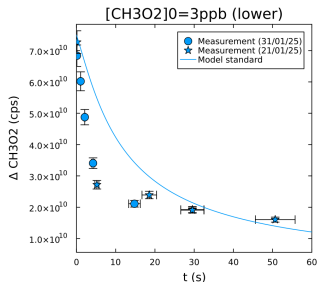
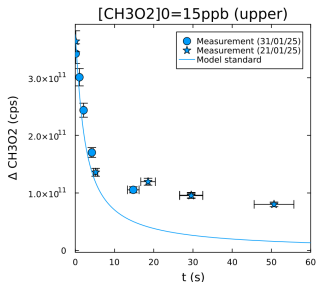
Durif, JACS AU (2024)

Cas CH_3O_2 : l'auto-réaction



Détermination de la concentration absolue de CH_3O_2 est un sujet complexe. Meilleure méthode : titration par NO et application d'une *chaine length* de 2.

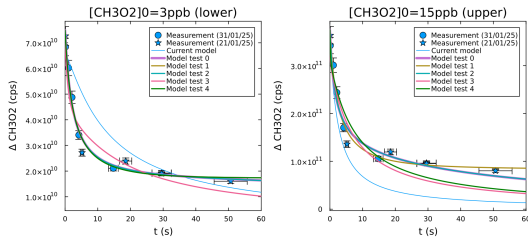
Cas CH₃O₂ : l'auto-réaction



	Standard
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	2.20×10^{-13}
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.1×10^{-13}
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	1.75×10^{-14}
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	5.20×10^{-12}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.00×10^{-15}
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{I}$	2.00×10^{-12}
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I}_2$	1.50×10^{-11}
$2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.60×10^{-12}
$\text{HO}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2\text{I}$	2.00×10^{-11}
$\text{HO}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{I}_2$	1.50×10^{-10}
$\text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{walls}$	3.00×10^{-3}
$\text{HO}_2 \longrightarrow \text{walls}$	3.00×10^{-3}
$2 \text{I} \longrightarrow \text{I}_2$	1.00×10^{-15}

Impossible de fitter mes données avec les valeurs recommandées. La cinétique n'est pas dominée par l'auto-réaction.

Cas CH₃O₂ : l'auto-réaction

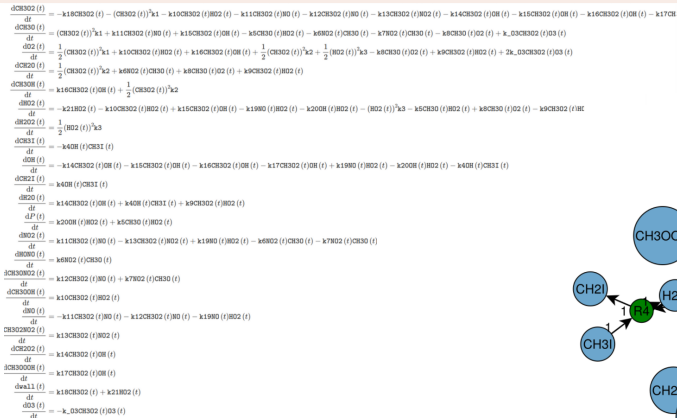


	Standard	Fit
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	2.20×10^{-13}	7.90×10^{-15}
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.1×10^{-13}	3.83×10^{-15}
$2 \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	1.75×10^{-14}	6.18×10^{-16}
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	5.20×10^{-12}	
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.00×10^{-15}	
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{I}$	2.00×10^{-12}	8.07×10^{-13}
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I}_2$	1.50×10^{-11}	1.22×10^{-13}
$2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.60×10^{-12}	
$\text{HO}_2 + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2\text{I}$	2.00×10^{-11}	
$\text{HO}_2\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{I}_2$	1.50×10^{-10}	
$\text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{walls}$	3.00×10^{-3}	0.00×10^0
$\text{HO}_2 \longrightarrow \text{walls}$	3.00×10^{-3}	
$2 \text{I} \longrightarrow \text{I}_2$	1.00×10^{-15}	

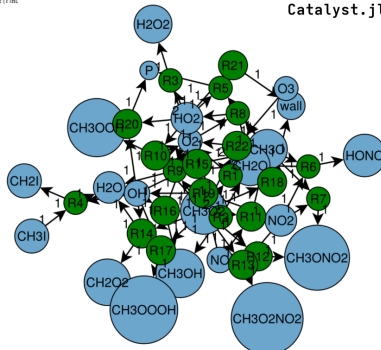
Pour CH₃O₂, le fit impose des voies d'auto-réaction
beaucoup plus lentes que les valeurs recommandées.

Proposition : dans les temps courts, la cinétique est dominée par les réactions avec l'atome d'iode. L'auto-réaction du RO₂ est lente et les pertes aux parois négligeables sur le PFA.

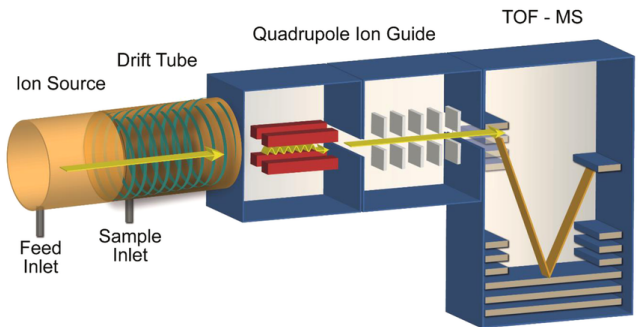
Comment ajuster ces données avec un modèle?



Catalyst.jl



Ce que le PTR-TOF-MS change



Reaction Region

Transfer Region

Detection Region

Hegen et al. (2022)

Ionisation douce

chimie préservée

Temps de vol

masse exacte

séparation rapide

Temps réel

couplage simple

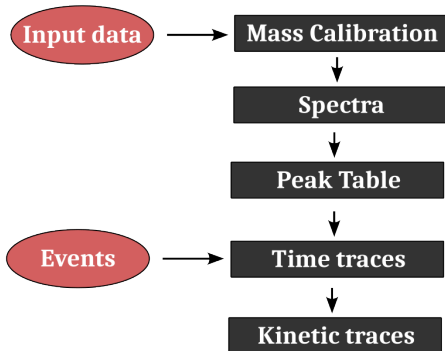
Sensible

Détection de traces

L'analyse : le goulot d'étranglement



MassSpec.jl



odurif.gitlab.io/MassSpec.jl

Principe

Automatiser le workflow

Entrée

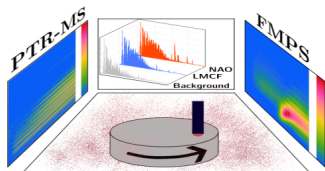
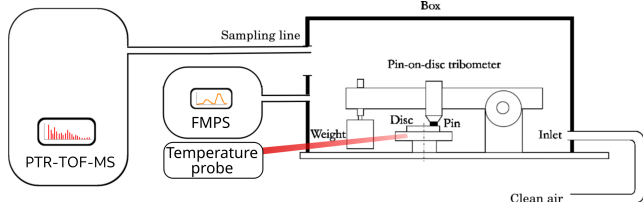
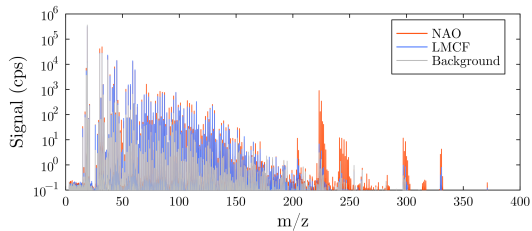
Les datas : des milliers de spectres

Les méta-datas : toute information pertinente

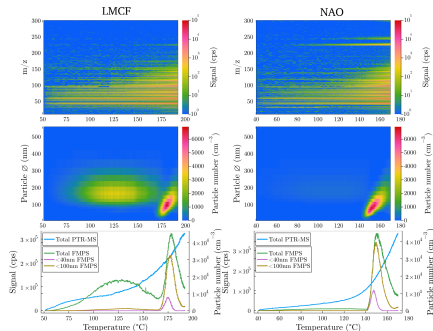
Sortie

Identification des pics
Traces temporelles

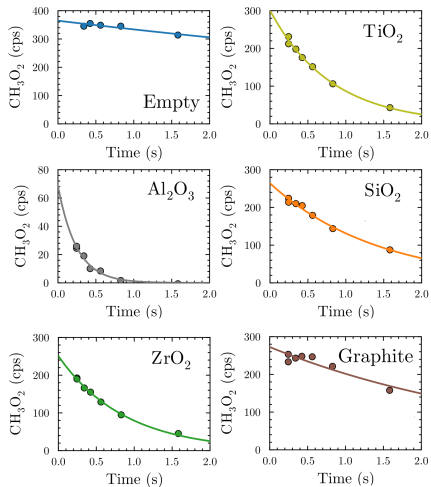
Des applications versatiles en qualité de l'air



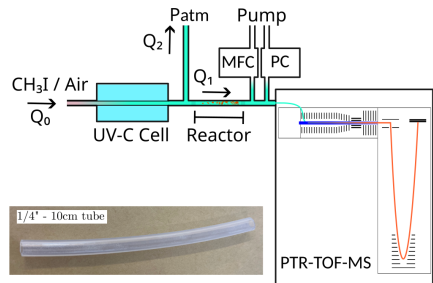
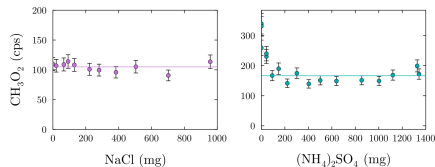
Durif et al., ES&T Air, (2025)



Et les aérosols ?

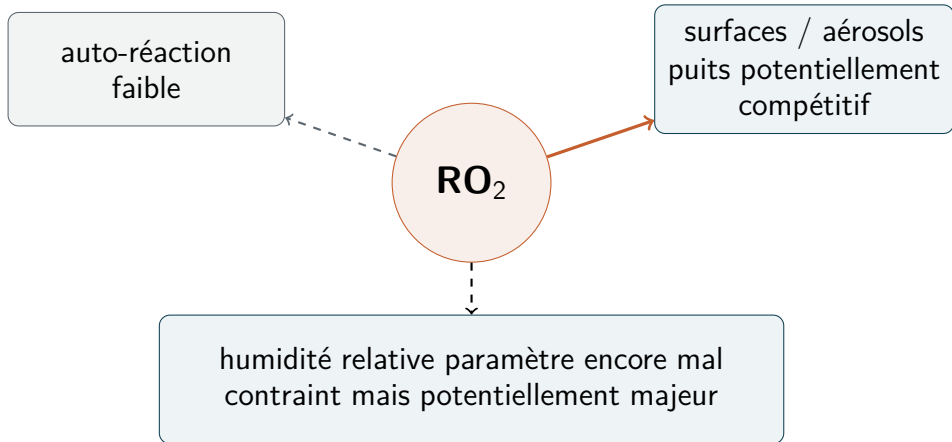


Durif et al. (In peer-review)



Sels secs : pas d'uptake des RO_2

Si l'auto-réaction est faible, le milieu compte



Le devenir atmosphérique des RO_2 ne se joue alors plus seulement en phase gaz ?

Sur la mesure

- Simplifier encore les mesures de labo
- Stabiliser les PTR-MS sur du long terme

Systèmes d'études

- Humidité relative
- Aérosols et surfaces

Numériquement

- Workflow automatisé & réseaux de réaction
- Réanalyser les archives

Construire des pipelines allant de la mesure à l'analyse, de plus en plus robustes et automatisés.

Trois idées à retenir

Apport 1

Détection directe et sans ambiguïté de CH_3O_2 en laboratoire, à des niveaux incompatibles avec les constantes actuelles

Apport 2

Uptakes de RO_2 forts sur oxydes et oxydes métalliques

Apport 3

L'humidité relative joue un rôle prépondérant sur la réactivité des RO_2 , sans qu'on sache encore lequel