

N d'ordre : 556

50376

1990

97

70 242

50376
1990
97

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES
ARTOIS

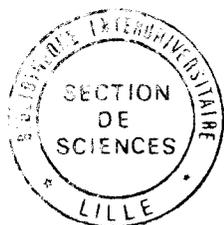
pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

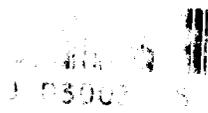
Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Fabrice CAZIER



Mise au point de méthodes d'analyse des
polluants organiques et azotés de l'atmosphère;
Etude par simulation numérique des
mécanismes cinétiques représentant le
comportement physicochimique de ces espèces



Soutenue le 28 juin 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM. G.MOUVIER Président du Jury

JC.DECHAUX

L.DELFOSSE

JC.FISCHER

Examineurs

M.MULLER

P.PERROS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (U.R.A. n°876) de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE FLANDRES ARTOIS.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur LUCQUIN, Professeur Emérite, ainsi qu'à son successeur Monsieur SOCHET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je prie Monsieur MOUVIER, Professeur à l'Université de PARIS VII, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Ces travaux ont été subventionnés par le Service de la Recherche, des Etudes et du Traitement de l'Information sur l'Environnement (S.R.E.T.I.E.). A cette occasion, je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur MULLER, chargé de Mission Recherche au Ministère de l'Environnement qui m'a fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie de ce jury.

Les expériences sur le TECAN ont été réalisées grâce à son matériel, aussi, je remercie particulièrement Monsieur PERROS, Maître de conférences à l'Université PARIS VAL DE MARNE (Laboratoire de Physicochimie de l'Environnement), pour son aide et d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur DELFOSSE, Professeur à L'Université de Mulhouse, et Monsieur FISCHER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (Laboratoire de Chimie Analytique et Marine), de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce jury et d'en être les rapporteurs.

J'exprime mes plus chaleureux remerciements à Monsieur DECHAUX, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui a été l'inspirateur de ce travail et dont la connaissance scientifique, la constante disponibilité et les encouragements permanents m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame BOSSUT pour l'attention soignée qu'elle a apportée à la dactylographie de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements et mes amitiés au personnel technique du laboratoire: à Messieurs MAILLE, LHOYEZ et TRULLARD qui ont bien voulu s'occuper respectivement de la verrerie, de l'électronique et des pièces mécaniques de mon appareillage, à Mesdames CALONNE et BAILLEUL, à Mademoiselle LEMENU et à Monsieur BARTIER pour les services rendus dans l'élaboration de ce travail et à tous les chercheurs du laboratoire qui m'ont aidé, sans oublier Madame SAINLEGER pour l'impression de cette Thèse.

Je remercie aussi en les assurant de ma sympathie tous mes camarades du laboratoire pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et pour la bonne ambiance qui a été entretenue.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : DOSAGE des COMPOSES ORGANIQUES de L'ATMOSPHERE par CHROMATOGRAPHIE en PHASE GAZEUSE.....	7
1 - DOSAGE des HYDROCARBURES ATMOSPHERIQUES.....	9
11 - LA METHODE de PIEGEAGE.....	10
a) - Desséchant.....	10
b) - Piège adsorbant.....	11
c) - Pompe de prélèvement.....	13
12 - ANALYSE par C.P.G.....	13
a) - Les techniques de désorption.....	13
b) - Elimination de l'eau.....	14
c) - Concentration cryogénique.....	14
d) - Chromatographie.....	15
13 - COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE en PHASE GAZEUSE- SPECTROMETRIE DE MASSE.....	17
14 - SEPARATION des COV par CHROMATOGRAPHIE.....	20
a) - Principe.....	20
b) - Choix des colonnes et des conditions opératoires.....	20
c) - Méthodologie.....	23
d) - Performances des colonnes.....	24
e) - Résultats d'une campagne de mesures sur le terrain.....	33
2 - DOSAGE du PAN.....	36
21 - TRAVAUX DEJA EFFECTUES.....	36
22 - METHODE de SYNTHESE.....	37
a) - Par photolyse.....	37
b) - Synthèse du PAN en phase liquide.....	39
a) - Concentration d'une solution d'eau oxygénée.....	39
β) - Préparation de l'acide peroxy- acétique à 45%.....	39

γ) - Synthèse du PAN.....	39
δ) - Résultats.....	40
23 - SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE.....	42
a) - Le détecteur.....	42
b) - Séparation.....	43
c) - Essai d'identification du pic du PAN....	43
24 - ETALONNAGE.....	47
25 - EXPERIENCE REELLE.....	54
REFERENCES.....	59
CHAPITRE II : MISE AU POINT d'une METHODE DE MESURE de l'ACIDE NITRIQUE, des NITRATES PARTICULAIRES et d'autres ESPECES AZOTEES dans L'ATMOSPHERE.....	63
1 - DEFINITION des OBJECTIFS.....	65
2 - TECHNIQUES PROPOSEES dans la LITTERATURE.....	66
21 - Les FILTRES.....	67
22 - Les DENUDEURS.....	71
23 - Les THERMODENUDEURS.....	76
24 - La CHIMILUMINESCENCE.....	80
3 - STRATEGIE.....	84
4 - REALISATION de GENERATEURS CONTINUS et CALIBRES des DIVERSES ESPECES ETUDIEES.....	85
41 - Pour l'ACIDE NITRIQUE.....	85
a) - Utilisation d'un carburateur.....	86
b) - Utilisation d'un système à perméation...	91
42 - Pour l'ACIDE NITREUX.....	93
43 - Pour l'AMMONIAC.....	98
44 - Pour le PAN.....	98
45 - Pour le DIOXYDE d'AZOTE NO2.....	101
46 - Pour les NITRATES PARTICULAIRES.....	105
a) - Utilisation d'un vaporisateur.....	105
b) - Utilisation d'un nébuliseur.....	108
α) - Présentation.....	108
β) - Etude granulométrique.....	112

5 - RAPPELS des CARACTERISTIQUES de l'ANALYSEUR à CHIMI-LUMINESCENCE AC30M.....	121
51 - PRINCIPE.....	121
52 - DESCRIPTION de l'ANALYSEUR d'OXYDES d'AZOTE...	121
53 - INTERFERENCES.....	123
54 - MODIFICATION de l'ANALYSEUR AC30M.....	125
6 - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	125
7 - ETUDE de la REPONSE DE l'ANALYSEUR AC30M à chaque ESPECE ETUDIEE en FONCTION de la TEMPERATURE et de la NATURE du CONVERTISSEUR, sans FOUR AUXILIAIRE en SERIE.....	130
71 - REPONSE à HNO ₃	130
72 - REPONSE aux NITRATES PARTICULAIRES.....	130
73 - REPONSE à l'ACIDE NITREUX.....	133
74 - REPONSE à l'AMMONIAC.....	133
75 - REPONSE au PAN.....	133
76 - REPONSE à NO ₂	136
8 - ETUDE de la REPONSE de l'ANALYSEUR AC30M à chaque ESPECE ETUDIEE en FONCTION de la TEMPERATURE du CONVERTISSEUR avec FOUR ANNEXE en SERIE.....	136
81 - REPONSE à HNO ₃	136
82 - REPONSE aux NITRATES PARTICULAIRES.....	138
83 - REPONSE à l'ACIDE NITREUX.....	141
84 - REPONSE au PAN.....	141
85 - REPONSE à NO ₂	141
86 - REPONSE à NH ₃	141
87 - REMARQUES.....	145
9 - ETALONNAGE ABSOLU.....	145
91 - Les METHODES.....	145
a) - Pour le PAN.....	145
b) - Pour les autres espèces.....	146
c) - Essai par polarographie.....	148

92 - RESULTATS.....	150
10 - Les DENUDEURS.....	156
101 - PARTIE THEORIQUE.....	146
102 - ASPECTS PRATIQUES.....	158
11 - AIR ULTRA PUR.....	161
12 - BANC DE DILUTION.....	165
121 - PRINCIPE.....	165
122 - SYSTEME de DILUTION MULTISTADES.....	167
a) - Description.....	167
b) - Avantages.....	168
c) - Performances.....	168
13 - UTILISATION d'un ANALYSEUR à CHIMILUMINESCENCE à BAS NIVEAU.....	170
131 - PRINCIPE.....	171
132 - METHODE de CALIBRATION.....	174
a) - Calibration du convertisseur à chimi- luminescence CLD 770 AL Ppt.....	176
b) - Calibration du convertisseur photo- lytique PLC 760.....	176
133 - RESULTATS.....	177
a) - Premiers essais.....	179
b) - Etude de l'influence de l' humidité relative.....	181
c) - Réponse à d'autres composés azotés.....	183
14 - ANALYSEUR AU LUMINOL.....	185
141 - PRINCIPE.....	185
142 - PIEGEAGE de L'OZONE.....	188
15 - APPLICATIONS de ces RESULTATS à la MESURE SIMULTA- NEE des CINQ ESPECES ENVISAGEES (HORS AMMONIAC et NO).....	195
REFERENCES.....	199

CHAPITRE III : SIMULATION NUMERIQUE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES ESPECES AZOTEES DANS LA TROPOSPHERE.....	211
1 - DESCRIPTION du MODELE.....	213
11 - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES du MODELE.....	215
a) - Définition du volume réactionnel.....	215
b) - Concentrations.....	215
c) - Ensoleillement.....	216
d) - Mécanisme réactionnel.....	216
e) - Traitement mathématique du modèle.....	216
12 - Les DONNEES d' ENTREE.....	218
2 - La POLLUTION PHOTOOXYDANTE.....	221
21 - Les POLLUANTS PRIMAIRES.....	221
22 - Les POLLUANTS SECONDAIRES.....	223
a) - L'ozone troposphérique.....	223
b) - Le nitrate de peroxyacétyle ou PAN.....	226
c) - Les composés azotés.....	227
3 - PROFILS de CONCENTRATION TYPIQUES : DONNEES de la LITTERATURE.....	233
31 - CAS du PAN.....	235
32 - CAS de l'ACIDE NITRIQUE.....	239
33 - Les NITRATES PARTICULAIRES.....	239
34 - CAS de l'ACIDE NITREUX.....	243
35 - Le DEPOT SEC.....	249
4 - SIMULATION.....	252
41 - SIMULATION avec les MECANISMES ACTUELS.....	253
42 - AMELIORATIONS APORTEES.....	265
REFERENCES.....	283
CONCLUSION GENERALE.....	287
ANNEXES.....	291

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'avènement de l'ère industrielle, les rejets de polluants dans l'air ambiant ne cessent d'augmenter et ce n'est que depuis quelques années que les effets nocifs se font ressentir. L'impact de ce phénomène sur notre écosystème est de plus en plus préoccupant et la protection de notre environnement sera sûrement une priorité pour les années 90.

Les activités humaines entraînent le rejet dans l'atmosphère terrestre d'une grande variété de produits sous forme gazeuse. Parmi ces produits, les plus préoccupants à l'heure actuelle, sont les oxydes d'azote et les hydrocarbures provenant en grande partie des phénomènes de combustion (véhicules à moteur, foyers industriels). Ces corps qu'on appelle des polluants primaires interagissent sous l'influence des rayons ultraviolets d'origine solaire et conduisent à la formation de polluants dits secondaires

En effet, ces corps qu'on appelle aussi précurseurs peuvent être transportés et dispersés suivant les conditions météorologiques et simultanément subissent des transformations chimiques et physiques: il se forme ainsi une catégorie de corps que l'on nomme "oxydants photochimiques": essentiellement de l'ozone, du P.A.N. (nitrate de peroxyacétyle), du peroxyde d'hydrogène, des acides nitriques et nitreux.

Les polluants peuvent ensuite retomber à la surface de la terre soit par dépôt sec, soit par voie humide et peuvent atteindre une multitude de récepteurs et exercent ainsi des effets néfastes sur la santé humaine, les végétaux et les constructions.

Devant l'importance des dégâts et du phénomène, il est nécessaire de pouvoir mesurer les concentrations des polluants atmosphériques, d'interpréter ces résultats, notamment à l'aide de la modélisation, pour pouvoir apporter des remèdes efficaces.

L'étude de ces phénomènes présente un gros intérêt sur le plan pratique en raison des désastres économiques éventuels, mais aussi sur le plan fondamental relatif à la physico-chimie atmosphérique.

Afin de permettre une interprétation quantitative des phénomènes observés sur le terrain, on utilise donc des modèles pour simuler le résultat de ces observations. Ces modèles prennent en compte les phénomènes réels observés à savoir des facteurs physiques, météorologiques, chimiques, géographiques et des données sur les émissions: on cherche donc à confronter les résultats du terrain à ceux obtenus par voie théorique en simulant ceux-ci sur ordinateur; c'est dans ce cadre qu'intervient la métrologie des polluants atmosphériques. On doit disposer de méthodes performantes pour doser les composés chimiques intéressants.

Il y a toujours un pas important à franchir entre la mise au point d'une méthode analytique au laboratoire et son appli-

cation sur le terrain. Ceci est dû principalement au fait que les mélanges réels sont très complexes et sont la cause de nombreux problèmes d'interférences. Les méthodes fiables doivent donc satisfaire à des exigences très précises: sensibilité élevée, spécificité digne de confiance, temps de réponse, mise en oeuvre facile et possibilité d'embarquement dans un camion laboratoire.

Il existe actuellement sur le marché des appareils parfaitement automatisés répondant plus ou moins bien à ces critères pour les polluants les plus courants. Parmi ces produits, l'ozone est facilement accessible au moyen de la spectrophotométrie U.V. , NO_x par chimiluminescence... Par contre, pour les corps dont il est question dans cette étude, le problème n'est pas résolu.

L'analyse des composés organiques dans l'atmosphère est un problème très important. D'une part en fonction de leur toxicité propre, et d'autre part surtout à cause de leur participation à la formation de l'ozone indésirable dans la troposphère. On trouve dans le commerce des appareils automatiques basés sur un procédé chromatographique permettant un dosage des "hydrocarbures non méthaniques" donnant un résultat exprimé en ppmC. Néanmoins, cette notion ne présente pas un caractère rigoureux et n'est exploitable qu'en utilisant pour son interprétation des mécanismes chimiques assez simplifiés. Il importe donc d'accéder lors de ces analyses à la nature individuelle de chaque composé organique de façon à utiliser un mécanisme chimique adapté à ce mélange réel.

Donc, dans la première phase de notre travail, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage d'hydrocarbures atmosphériques. Il s'agit d'un problème ardu; le nombre de composés organiques généralement décelables pouvant être de 400 (1,2,3). L'ensemble de ce travail doit donc comprendre l'étude des conditions de prélèvement, la séparation et l'identification de tous les produits au laboratoire, puis sur le terrain.

Dans cette partie, il sera également question de dosage du P.A.N., corps instable à fonction peroxydique, ce qui rend la tâche difficile, et nous avons cherché à résoudre ce problème.

On a parfois des surprises désagréables en testant la spécificité des appareils disponibles dans le commerce. Par exemple, nous verrons que l'analyseur AC30M de NO_x à chimiluminescence presque universellement utilisé, donné comme spécifique à NO, NO₂ par les constructeurs donne une réponse quantitative à des produits tels que HNO₂, HNO₃, NH₄NO₃ et des peroxydes nitrés. C'est ce qui sera montré lors de la deuxième partie de notre travail. On tirera profit, également dans cette dernière partie, de ce comportement pour mettre au point une méthode de mesure de l'acide nitrique et d'autres espèces azotées dans l'atmosphère.

Le dosage de ces espèces est très important car elles finissent toujours par retomber à la surface de la terre, par exemple par captation par les pluies:elles sont impliquées dans les

phénomènes de "pluies acides" à cause de la présence d' HNO_3 . Le phénomène du dépôt sec peut aussi se produire; à ce sujet, on peut citer les problèmes de visibilité dus aux nitrates particuliers.

Enfin, une troisième partie de notre travail sera consacrée à un aspect plus théorique: l'interprétation quantitative des phénomènes observés sur le terrain, à savoir l'interaction des corps cités précédemment au moyen d'une méthode de modélisation-simulation. On ne parlera ici que de la pollution qui se manifeste sous forme de "smog" photochimique.

CHAPITRE I

DOSAGE DES COMPOSES ORGANIQUES DE L'ATMOSPHERE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1 - DOSAGES DES HYDROCARBURES ATMOSPHERIQUES

Il existe sur le marché des appareils automatiques qui dosent les "hydrocarbures totaux" (HCT) en utilisant un détecteur à ionisation de flamme. Mais ceux-ci ne font une distinction qu'entre le méthane prédominant sur tous les autres hydrocarbures, mais peu réactif au niveau de la troposphère et les "hydrocarbures non méthaniques" (HCNM): les HCT sont d'abord dosés globalement par F.I.D.. Dans un premier temps, la contribution des HCNM est éliminée par absorption préliminaire sélective sur une colonne chromatographique (généralement du charbon actif), le F.I.D. répond alors au méthane seul, en principe. La différence des deux donne la teneur en HCNM.

Mais ce n'est pas suffisant, l'analyse des hydrocarbures présents dans l'air est un point très important en raison de la participation de ces corps à la formation d'ozone dans la troposphère: un des polluants qui focalise le plus d'efforts. On cherche maintenant à effectuer des analyses détaillées, espèce par espèce, de tous les hydrocarbures, ce qui est utile pour la modélisation qui tient compte non seulement de la teneur en HCNM mais aussi de leur réactivité. Il est alors très utile de séparer les HCNM en famille d'hydrocarbures regroupés suivant leur réactivité (paraffines, oléfines, aromatiques).

Le but de notre étude est de concevoir une méthode permettant d'identifier et de déterminer les teneurs en composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère polluée. Pour cela, la mise en oeuvre de techniques assez ardues utilisant, d'une part le chromatographie capillaire en phase gazeuse pour la séparation, et d'autre part la spectrométrie de masse pour l'identification et le dosage absolu a été effectué.

L'analyse des COV se déroule en deux temps:

- Prélèvement d'échantillons d'air représentatifs de l'atmosphère étudiée.
- Analyse des échantillons en laboratoire, par désorption thermique, chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Le procédé de dosage optimal devrait permettre l'analyse de ces corps en évitant tout artéfact; il comprendra les étapes suivantes (4):

- échantillonnage,
- séparation, au moyen d'une méthode chromatographique en ce qui nous concerne,
- identification (par exemple par spectrométrie de masse),
- étalonnage.

Il faudra également distinguer les résultats obtenus au laboratoire à partir de mélanges "propres" de ceux obtenus à partir des mélanges réels que nous aurons à analyser sur le terrain.

Pour le moment, nous avons essentiellement résolu le problème de la séparation chromatographique en utilisant une colonne choisie pour ses performances séparatives et ceci au moyen de mélanges synthétiques ou bien de gaz d'échappement de véhicules automobiles.

La méthode de piégeage est en cours d'étude dans le cadre d'un autre travail de thèse et doit satisfaire aux exigences suivantes :

- permettre une grande reproductibilité,
- éviter le piégeage de l'eau atmosphérique pouvant perturber les chromatogrammes,
- s'effectuer en un temps court, adapté aux autres mesures (15mn)
- ne pas donner lieu à la formation artificielle de composés indésirables.

La plupart des auteurs ont décrit dans la littérature des méthodes basées sur l'adsorption des produits atmosphériques sur des cartouches adsorbantes contenant essentiellement des polymères poreux, étape suivie par une désorption thermique et une injection dans un chromatographe pour séparation du mélange complexe.

11 - LA METHODE DE PIEGEAGE

Le piégeage peut se faire de différentes façons:

- Par condensation des hydrocarbures à basse température en utilisant de la carboglace ou de l'azote liquide,
- Par dissolution des COV dans un solvant (tel que CS_2 ou CCl_4),
- Par adsorption des composés hydrocarbonés sur un support solide.

C'est cette dernière méthode dont voici la description (figure 1) que nous avons retenue:

a) - Desséchant

Un desséchant est nécessaire en début de ligne de prélèvement, car comme on le verra, l'eau peut être gênante pour la suite des opérations. Nous ne nous sommes pas encore penchés sur ce problème mais nous aurons le choix entre les desséchants clas-

siques (P_2O_5 , $MgSO_4$, Silicagel) qui devront être inertes vis à vis des produits qui nous intéressent. De plus, cette étape peut être évitée, si on utilise pour l'étape suivante un adsorbant hydrophobe.

b) - Piège adsorbant

Les facteurs déterminants pour son choix sont (6,7,8,9,10) :

Sa haute stabilité thermique, pas d'activité catalytique, sa grande capacité pour les hydrocarbures, peu d'affinité pour l'eau (hydrophobe), la possibilité d'un prélèvement à température ambiante.

Le charbon actif (Carbotrap, carbo sieve) est largement utilisé en raison de sa grande capacité d'absorption des composés organiques. La désorption est efficace par extraction au CS_2 , elle est difficile par chauffage pour les composés de masse élevée.

L'utilisation de polymères poreux thermiquement stables a permis de développer cette technique de piégeage sur le principe de C.P.G.. Par exemple, celui qui nous semble le plus intéressant à étudier ultérieurement est le Tenax-TA qui est un polymère poreux à base de 2,6 diphényl-P-phénylène oxyde, très utilisé comme remplissage de colonne pour le piégeage de composés à haut point d'ébullition, il sert également souvent comme piège ou comme adsorbant de substances volatiles (sous forme de cartouches (11)), en vue d'une concentration suivie d'une analyse par désorption. Le Tenax-GC (6) est le Tenax originel, conçu à la fois comme remplissage de colonne et comme piège. Le Tenax a été conçu en premier lieu comme piège, (T° limite d'utilisation $350^\circ C$).

Les problèmes rencontrés avec quelques-uns de ces adsorbants peuvent être l'irréversibilité de l'adsorption de certains composés, la dégradation de l'adsorbant lui-même et les modifications chimiques sur la surface de l'adsorbant. Par exemple, on a observé que certains polluants organiques ou minéraux (O_3 , H_2O_2 ou autres) interagissent sur le support des cartouches de prélèvement si celui-ci est du porapak et créent des composés benzéniques substitués insaturés et certaines cétones aromatiques (12). Ceci est gênant car ces produits existent également dans l'environnement. D'autres supports de piégeage doivent alors être employés; il est certain que nous rencontrerons ce genre de problème ; une étude comparative sur divers supports sera donc nécessaire.

Sous certaine condition, le Tenax-GC peut présenter des problèmes. D'après WALLING et Coll. (13), la désorption engendre des produits artificiels, mais ces artéfacts peuvent être évalués de manière empirique.

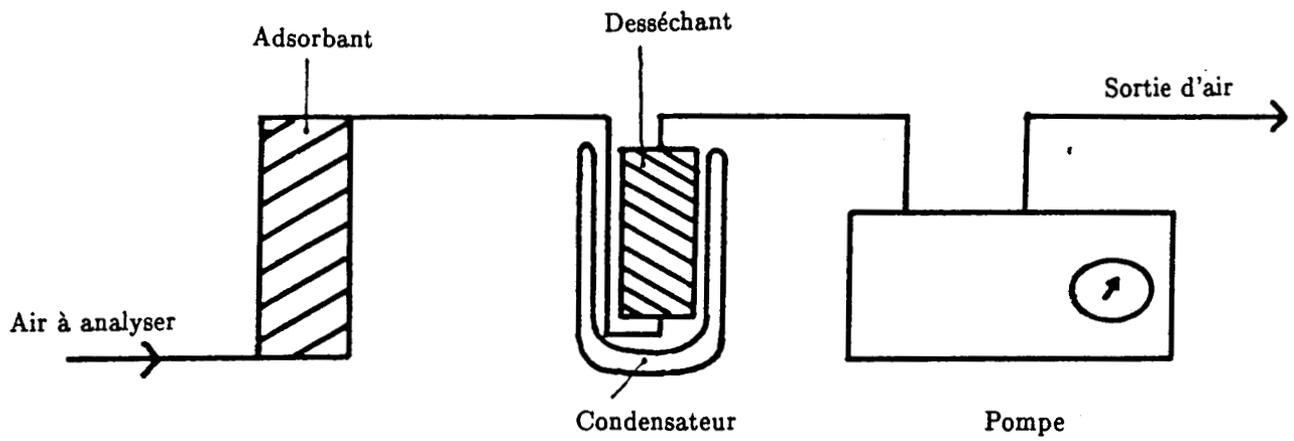


Figure 1 : Piégeage des composés organiques dans l'air

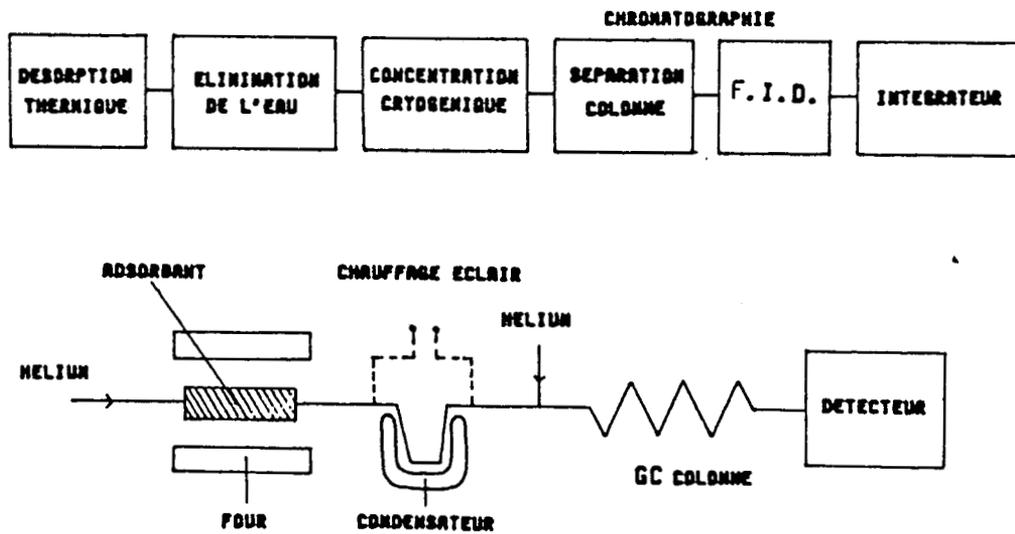


Figure 2 : Analyse par C.P.G

D'autres essais au laboratoire ont montré que la présence de benzaldéhyde et d'acétophénone peut être partiellement due à la réaction entre le Tenax-GC et l'ozone (à des concentrations proches de l'ambiant (50 ppb)) (4).

De plus, les avis divergent : RIBA et Coll. (14) utilisent aussi du Tenax et concluent ceci : les cycles d'adsorption-désorption ne réduisent pas l'efficacité de la méthode et ne donnent lieu à aucune décomposition. Le choix d'un adsorbant n'est donc pas simple et est à considérer avec précaution.

De tels adsorbants peuvent être recyclés grâce à ce qu'on appelle le "blanchiment" (nettoyage à haute température et sous gaz inerte (15)), ceci présente également un avantage.

L'autre grand problème de cette méthode est le perçage des composés légers sur la cartouche qu'on peut elle-même assimiler à une colonne chromatographique. Ceci correspond au fait que le volume et le temps de rétention de certains composés échantillonnés est trop faible. Alors un deuxième piège fonctionnant en cryogénie est indispensable derrière la première cartouche dite de "piégeage" des composés lourds afin de capter des composés légers qui percent très rapidement (faible volume de rétention) et avoir ainsi un spectre complet.

c) - Pompe de prélèvement

Le débit d'aspiration est à choisir en fonction de la durée de prélèvement, de la teneur possible en polluants et de la nature de l'adsorbant (volume de rétention). Dans notre cas, nous avons besoin d'une faible durée de prélèvement pour avoir une bonne résolution temporelle. Il nous faut donc trouver un compromis : le temps de prélèvement doit être tel que le pas de temps soit d'environ 15 mn, le volume pompé suffisamment grand pour que la concentration analysée soit détectable, et que la rétention soit totale.

12 - ANALYSE PAR C.P.G.

Description (figure 2)

a) - Les Techniques de désorption

La désorption des COV retenus sur un adsorbant solide peut se faire par extraction à l'aide d'un solvant ou par chauffage.

L'extraction consiste à mettre en contact l'adsorbant avec un solvant, les COV sont alors entraînés par le solvant. L'avantage de cette méthode est de pouvoir répéter l'injection de l'extrait ainsi obtenu dans le chromatographe; l'inconvénient est une diminution de la sensibilité due à la dilution des COV dans le solvant. Il est à signaler également que les solvants utilisés doivent être de très haute pureté et ne pas présenter une réponse perturbante lors de la détection par FID pour ne pas fausser les mesures.

L'utilisation d'un désorbeur thermique serait préférable. La désorption thermique consiste à chauffer l'adsorbant sous balayage d'un gaz inerte afin de libérer les COV qui se retrouvent alors en phase gazeuse. Cette désorption est suivie de l'injection de la totalité des COV désorbés dans le système chromatographique ce qui entraîne une sensibilité maximale au niveau de la détection. Malheureusement, cette technique ne permet pas de renouveler l'injection. On peut cependant préparer plusieurs cartouches de piégeage lors de l'échantillonnage.

L'échantillon sous forme de cartouche est introduit dans un four pour être désorbé. Il s'agit de déterminer la température et le temps nécessaire à la désorption totale des composés organiques sans jamais atteindre la décomposition des différents composés adsorbés.

b) - Elimination de l'eau

Elle est nécessaire si on ne veut pas qu'elle gèle dans le système lors de la préconcentration à basse température qui suit. Ce problème de l'eau peut parfois être évité lors du piégeage en faisant en sorte que l'eau ne soit pas adsorbée.

c) - Concentration cryogénique

L'éluat est entraîné dans un piège cryogénique où il sera concentré (préconcentration à basse température) suivi d'un chauffage brutal par effet joule (2000°C/mn) qui permet ainsi d'effectuer une injection ponctuelle et globale de l'échantillon dans la colonne chromatographique.

Cette étape est nécessaire sinon il existe une certaine inertie lors de la désorption, en particulier dans le cas des composés lourds et de ce fait l'injection n'est pas instantanée et totale. La résolution chromatographique est donc restreinte, ce qui se traduit par un élargissement des pics pour les composés lourds.

d) - Chromatographie

- Détecteur à ionisation de flamme :

Principe : une faible proportion des molécules qui brûlent dans la flamme donne naissance à des électrons et à des ions. En établissant une d.d.p. entre le sommet du brûleur et une électrode de collecte, on obtient un courant proportionnel à la concentration instantanée des molécules éluées par la colonne.

Ce type de détecteur est légèrement sélectif. En effet, il ne répond pas aux gaz permanents (N_2 , O_2 , CO , CO_2). La détection de l'eau se réduit à une perturbation non quantifiable. Par contre, un F.I.D. répond parfaitement aux composés organiques avec une sensibilité (supérieure à celle des détecteurs thermoioniques, par thermoconductibilité) d'autant plus élevée que ces composés ne contiennent que peu ou pas d'atomes autres que C et H. Celui-ci convient donc très bien aux hydrocarbures.

Du fait de la grande complexité d'un mélange atmosphérique réel (jusqu'à 400 composés), et des faibles quantités en présence, il est nécessaire d'utiliser pour la séparation de tous ces produits une colonne capillaire et donc d'adapter notre chromatographe à la C.P.G. capillaire (figure 3).

- Injecteur/diviseur :

Un injecteur/diviseur est indispensable chaque fois que l'on veut utiliser une colonne capillaire. En effet, ce genre de colonne ne contient que relativement peu de phase stationnaire et de ce fait, n'admet que de faibles quantités d'échantillon (10 à 1.000 fois moins qu'une colonne classique). Ces faibles quantités sont bien inférieures à la quantité maximale (de l'ordre de 0,1 microlitre de liquide) injectable de manière reproductible et sans trop de difficultés, à l'aide d'une seringue. L'injecteur/diviseur permet au contraire d'injecter des quantités suffisamment importantes pour être reproductibles.

Le circuit pneumatique de chaque injecteur/diviseur (figure 4) est conçu de manière que l'échantillon soit vaporisé, homogénéisé, puis divisé. En effet, seule une faible partie de l'échantillon pénètre dans la colonne capillaire, tandis que la majeure partie de ce même échantillon s'échappe par la fuite. Une vanne à vernier située sur le circuit de la fuite permet de régler le rapport de division. La vanne à vernier est protégée par un filtre qui empêche les échantillons de venir s'y condenser; on calcule le rapport de division en divisant le débit de gaz vecteur traversant la colonne par le débit de la fuite.

La reproductibilité des performances de ce diviseur permet de vérifier sa linéarité et au besoin de calculer des facteurs de correction dans le cas où le mélange à analyser contient des produits très légers en même temps que des constituants très lourds.

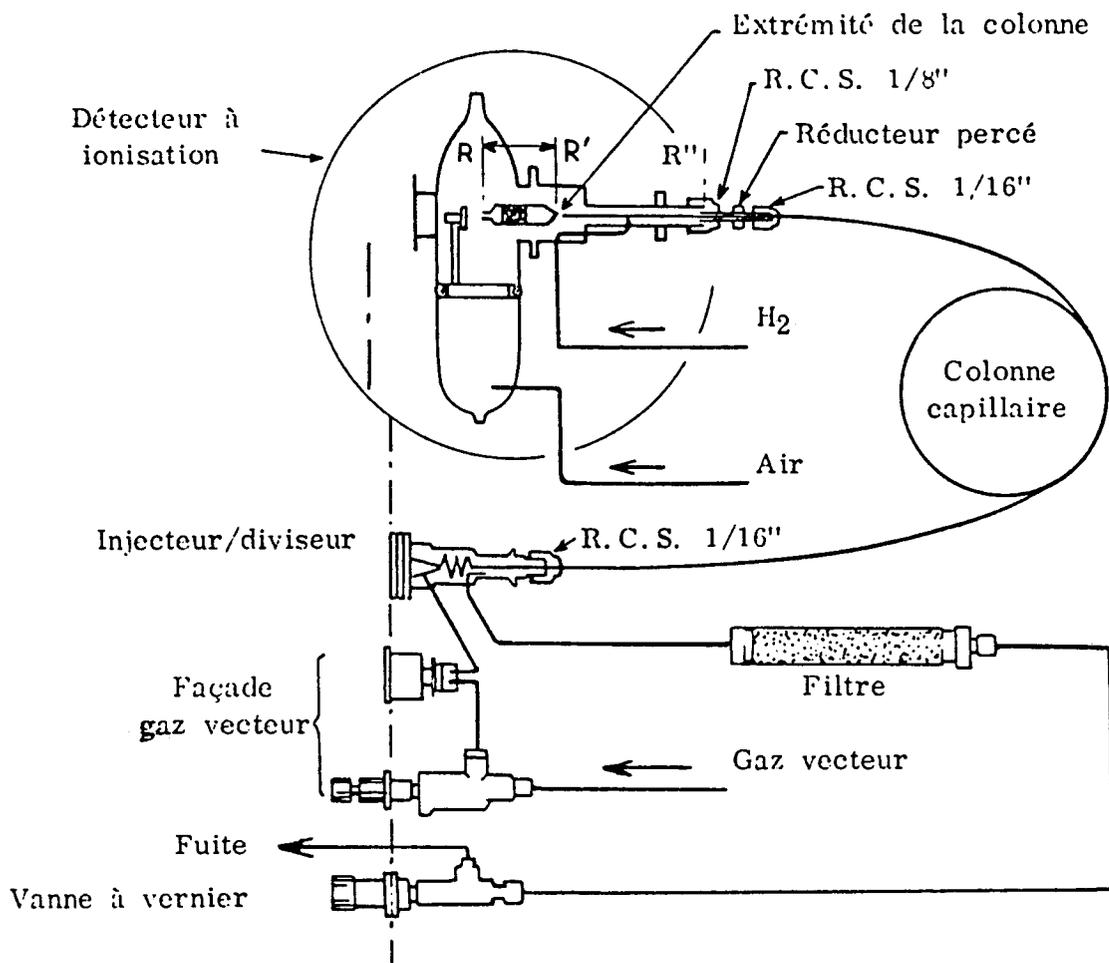


Figure 3 : Chromatographie capillaire

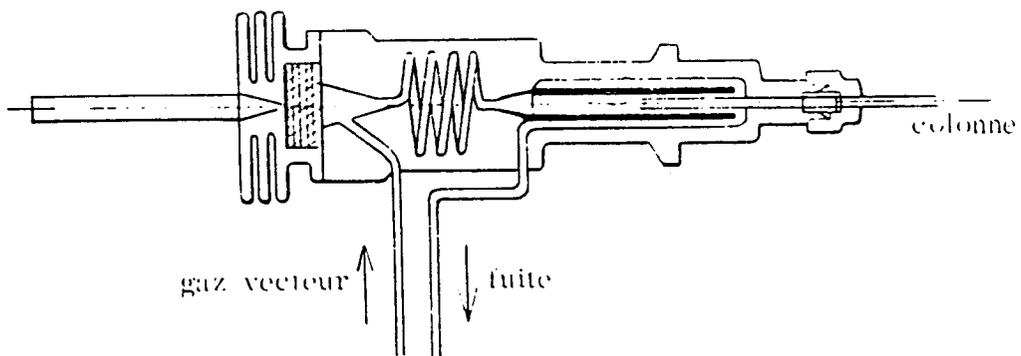


Figure 4 : Injecteur - Diviseur

Le rapport des sections au niveau de la division concentrique a été calculé pour que la vitesse des filets gazeux soit la même, aussi bien dans le capillaire central que vers la fuite, lorsque le rapport de division est de 1/100; on obtiendra cependant de bons résultats à d'autres valeurs de ce rapport. Ainsi, lorsque l'échantillon à analyser est très dilué, on peut régler la fuite à une valeur très faible. Au contraire, lorsque l'échantillon contient des substances susceptibles de se décomposer catalytiquement au contact des parties métalliques de l'injecteur/diviseur, il est conseillé d'injecter une plus grande quantité d'échantillon, après avoir réglé la fuite à son débit maximum, ceci permet de minimiser les temps de séjour au niveau des parties métalliques.

- Séparation :

Les choix de la colonne ainsi que des conditions opératoires optimales seront exposés ultérieurement (dans le paragraphe 4). Nous parlerons également des performances des colonnes.

- Intégrateur :

L'enregistrement et l'exploitation des chromatogrammes sont faits par un intégrateur C-R 3A SHIMADZU.

13 - COUPLAGE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE - SPECTROMETRIE DE MASSE

Les techniques qui cherchent à associer le grand pouvoir séparateur de la chromatographie en phase gazeuse au pouvoir d'identification que représentent les méthodes spectroscopiques, et notamment le couplage chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GC/MS), ont bénéficié de nombreux développements ces dernières années. En couplant directement colonne et spectrométries, les produits élués du chromatographe sont introduits dans le spectromètre qui fonctionne de façon continue à la manière de véritables détecteurs.

La spectrométrie de masse consiste à créer des ions à partir de l'échantillon à analyser, cela par impact électronique, puis à les séparer à l'aide d'un champ électrique ou (et) magnétique suivant le rapport de la masse de l'ion sur sa charge.

Avec le couplage (GC/MS), il est possible d'obtenir d'une part un chromatogramme classique grâce à l'enregistrement d'un courant ionique total, d'autre part un spectre de masse complet pour chacun des pics à identifier.

La spectrométrie de masse étant une technique d'analyse très puissante, son association avec la chromatographie en phase gazeuse constitue un moyen particulièrement efficace pour l'identification des constituants inconnus de mélanges complexes.

C'est ce type de couplage qui a été utilisé pour ce travail poursuivi en partie par Alain CORNILLE à l'Ecole des Mines de DOUAI.

Rappelons donc les grandes lignes du fonctionnement de cette technique (figure 5) :

- le désorbeur chimique :

L'appareil permettant d'effectuer la désorption thermique des composés retenus dans les cartouches est l'injecteur à thermodésorption et piège froid ou TCT (Thermo désorption and Cold Trap), commercialisés par la Société Chrompack).

Le T.C.T. permet de recondenser dans un faible volume, en vue d'une injection ponctuelle, les produits issus de la désorption thermique.

- La chromatographie en phase gazeuse :

C'est de cette partie dont nous nous sommes plus particulièrement occupée à cet instant, tout en ne perdant pas de vue le but à atteindre, à savoir l'ensemble de toute cette technique décrite précédemment.

Les composés sont séparés sur des colonnes capillaires, dont les caractéristiques et performances sont indiquées dans le paragraphe suivant, ainsi que les conditions chromatographiques optimales.

- Le spectromètre de masse :

Le spectromètre de masse utilisé est l'I.T.D. (Ion Trap Detector) commercialisé par la Société Finnigan (16).

L'I.T.D. a été conçu comme un détecteur de chromatographie en phase gazeuse. Le gaz vecteur et les composés provenant de la colonne traversent la ligne de transfert et pénètrent dans la trappe. Celle-ci est un spectromètre de masse à trois électrodes qui fonctionne sur le même principe que les spectrométries quadripolaires.

Les molécules présentes dans le gaz vecteur sont ionisées par collision avec un flux d'électrons. Les ions positifs formés sont alors séparés suivant le rapport de leur masse à leur charge (m/q) et détectés par un multiplicateur d'électrons.

Les signaux électriques obtenus pour chaque sorte d'ions sont traités par un logiciel pour aboutir au spectre de masse de la molécule analysée.

Une comparaison du spectre de masse obtenu à ceux d'une bande de données comportant 42000 spectres permet d'identifier le composé analysé.

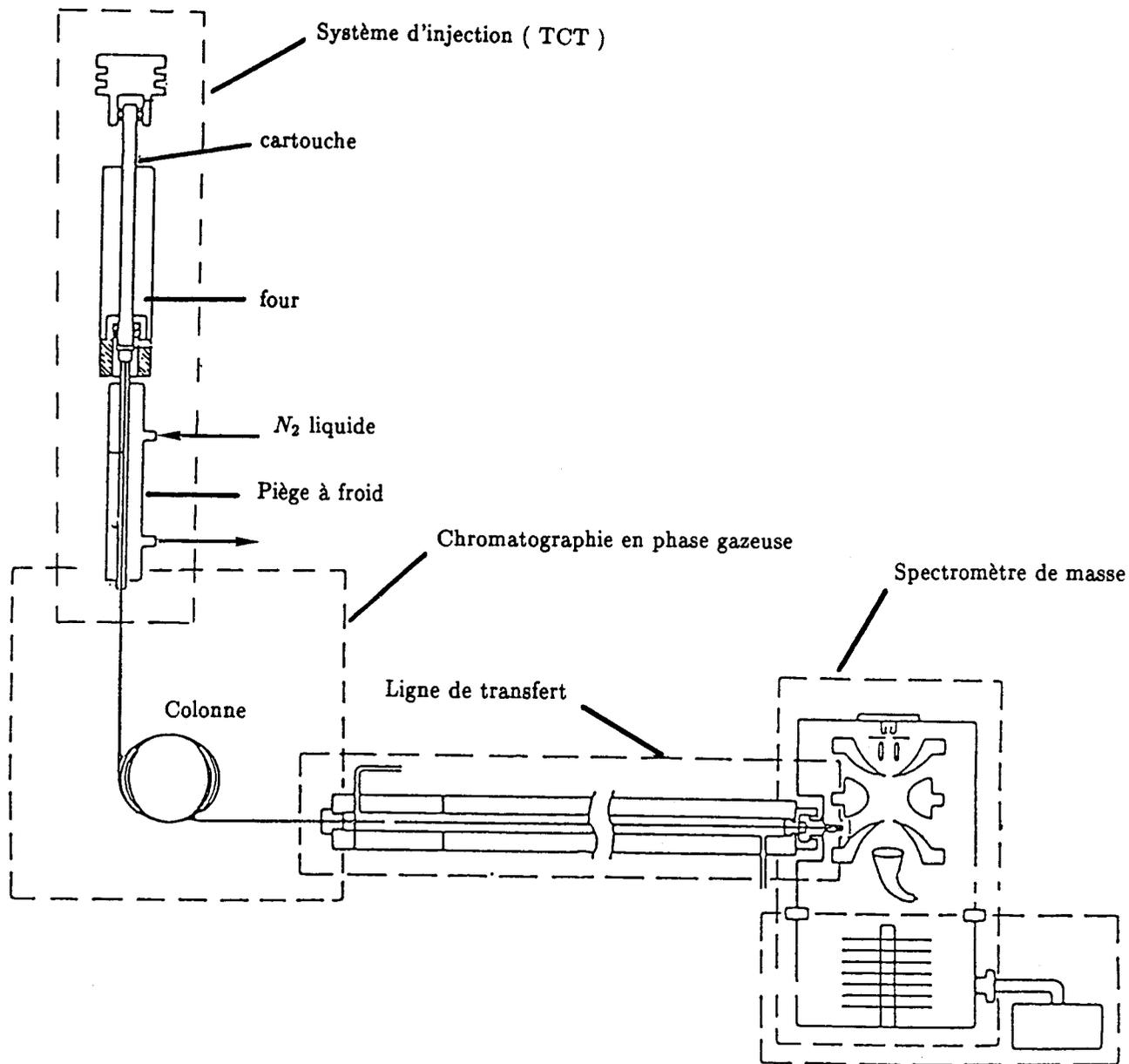


Figure 5 : Chaîne de mesure pour l'analyse des C.O.V

Ce travail entre dans le cadre d'une étude menée en collaboration entre l'Ecole des Mines de DOUAI et l'Université des Sciences et Techniques de LILLE Flandres-Artois.

14 - SEPARATION DES C.O.V PAR CHROMATOGRAPHIE

a) - Principe

Le principe de la séparation en C.P.G. est le partage de l'échantillon à analyser entre deux phases.

Les différents constituants d'un mélange sont vaporisés à l'entrée d'une colonne et sont alors entraînés par un gaz vecteur appelé phase mobile. La colonne est un tube rempli d'un support poreux imprégné d'un liquide (solvant non volatil) appelé phase stationnaire. Son rôle est de retenir plus ou moins longtemps les constituants. Le mélange à analyser se trouve réparti entre le gaz vecteur et la phase stationnaire tout au long de la colonne où s'établit un équilibre dynamique entre la fraction de soluté dissoute dans la phase stationnaire et celle présente dans la phase mobile.

Les constituants ainsi séparés sont mis en évidence à la sortie de la colonne par le détecteur sous forme de pics dont la surface ou la hauteur sont proportionnelles à la quantité de soluté injectée et qui sont caractérisés par leur temps de rétention dans des conditions opératoires données.

b) - Choix des colonnes et des conditions opératoires

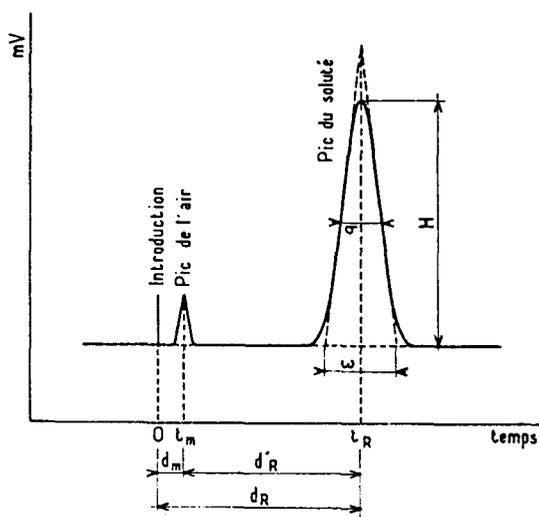
Le choix de la colonne est avant tout celui de la phase stationnaire, c'est aussi celui des dimensions et de la nature du tube utilisé. Ces critères définissent le pouvoir de séparation de la colonne qui peut être amélioré par le paramètre température.

Donc, pour assurer la séparation des composants d'un échantillon, on peut jouer sur ces facteurs:

- EFFICACITE de la COLONNE

Une colonne est d'autant plus efficace que le pic qu'elle permet d'obtenir pour un composant donné est plus fin. Le nombre

de plateaux $N_{eff} = 5,56 (d'R/wh)^2$ est une mesure de cette efficacité, il doit être le plus élevé possible.



- o = point d'introduction
- d_M = distance de sortie d'un composé non retenu
- d'_R = distance de rétention réduite
- wh = largeur du pic à $H/2$

Pour une même colonne, N_{eff} dépend des conditions opératoires (température, débit, quantité introduite...) que nous fixerons en conséquence (sans toutefois trop augmenter le temps d'analyse). Certains types de colonnes présentent (à temps d'analyse égaux) des efficacités supérieures aux autres, c'est le cas des colonnes capillaires dont l'utilisation est particulièrement recommandée dans notre cas.

- CHOIX DE LA NATURE DE LA COLONNE, DU REMPLISSAGE

La notion de polarité d'une phase stationnaire est importante : ainsi une phase dite apolaire sépare les produits simplement d'après leur température d'ébullition, alors qu'une phase dite polaire fait intervenir leur polarité.

La séparation des COV se fait en général à l'aide de colonnes apolaires sauf dans le cas d'analyses particulières telles que celles des composés aromatiques par exemple.

La possibilité d'utiliser des colonnes capillaires s'avère donc nécessaire pour des mélanges complexes tels que les COV.

L'avantage de ces colonnes est de permettre d'obtenir une grande efficacité et un pouvoir de résolution élevé grâce notam-

ment à leur grande longueur. Les produits injectés ne rencontrent qu'un film (<1µm) continu de phase stationnaire déposé sur les parois; dans ces conditions, le volume d'échantillon injecté doit être très faible. Rappelons qu'il est nécessaire d'utiliser un injecteur/diviseur.

Notre choix de colonnes a été influencé par les données de la littérature (17,18,19) notamment en ce qui concerne les lourds où les phases SE 30, SE 54 sont les plus couramment utilisées.

Les composés sont séparés sur les colonnes capillaires dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

COLONNE	COMPOSES LEGERS	COMPOSES LOURDS
Type	Mégabore	WCOT
Matériau	Silice fondue	Silice fondue
Phase stationnaire	GS-Q (copolymère du styrène)	SE 54 (dérivé du polysiloxane)
Longueur	30 m	50 m
Diamètre intérieur	0,53 mm	0,32 mm
Température maximale d'utilisation	250°C	300°C

TABLEAU I : Caractéristiques des colonnes capillaires pour la séparation des COV.

- TEMPERATURE du FOUR

Une séparation peut être optimisée par action sur la température. Lors de l'analyse chromatographique d'un mélange complexe, où la température de la colonne est constante, il est possible d'observer des pics mal séparés au début du chromatogramme, puis correctement résolus au milieu, et enfin des pics traînant vers la fin. Il est alors préférable de faire varier la température de la colonne en cours d'analyse, car il est impossible de trouver une température unique permettant de séparer correctement, en une seule fois, tous les constituants du mélange.

Donc, lorsque l'on désire chromatographier un échantillon dont les composants ont des points d'ébullition très différents les uns des autres, la programmation de température du four améliore la séparation des composés les plus volatils et élue plus rapidement les composés les plus lourds par des paliers et des montées linéaires de température sans que les pics ne

s'élargissent avec le temps de rétention. La température la plus élevée du programme ne doit pas dépasser la température limite supportée par la phase stationnaire employée.

- DEBIT du GAZ VECTEUR

Le débit de gaz vecteur a une action plus faible sur le temps d'analyse sans modifier les ordres de sortie. Une augmentation de débit comprime l'ensemble du chromatogramme, alors qu'une diminution l'expande.

Tout ceci fait donc partie de la liste des conditions à optimiser.

c) - Méthodologie

Compte tenu que la présence des hydrocarbures dans l'atmosphère est essentiellement due à la pollution automobile, du moins en zone urbaine (1,2,9) (hormis l'origine végétale), on peut rapprocher la composition du mélange atmosphérique avec l'essence (HC légers), le fuel (HC lourds) et les gaz d'échappements (pour les produits de combustion). Donc nos premiers essais de la colonne ont été effectués à partir d'injection d'essence, de fuel et de gaz d'échappements.

Ainsi, on peut dans un premier temps, tester les performances de la colonne SE 54 sur laquelle nous avons fait un choix pour un mélange complexe voisin de ceux que nous étudierons en jouant sur la programmation de température, le débit de gaz vecteur, le temps d'analyse etc... .

Dans un deuxième temps, à l'aide d'un mélange synthétique que nous préparerons nous-mêmes, et dont la composition est proche de la composition des mélanges atmosphériques décrits dans la littérature, on va chercher à définir les meilleures conditions de chromatographie, à savoir :

- Identification chromatographique des produits (par comparaison des temps de rétention par rapport aux hydrocarbures témoins, renforcement des pics par ajout de quantités d'hydrocarbures connues),
- Temps de rétention,
- Ordre d'élution des différents constituants .

Le mélange est composé de dérivés substitués du benzène, d'aromatiques lourds, d'hydrocarbures linéaires et branchés, de cétones, d'aldéhydes et nous servira par la suite à faire l'éta-
lonnage de tous ces produits .

Cette étude va aussi nous apprendre à connaître les limites de cette colonne et nous constaterons que ses performances sont insuffisantes, notamment pour les hydrocarbures les plus légers ($HC \leq C6$) dont les pics ne sont pas résolus. Aussi, pour ces corps nous avons été amenés à tester une autre colonne GS-Q.

Pour cela, il nous a fallu préparer des mélanges synthétiques gazeux C1-C5.

A nouveau, les conditions optimales chromatographiques ont été définies.

d) - Performances des colonnes

- Conditions chromatographiques :

- Chromatographe GIRDEL série 3000
- Colonne : 50 m x 0,32 mm silice fondue
phase silicone SE 54
- Gaz vecteur : He Pression : 1,3 bar
- Détecteur : à ionisation de flamme
- Température colonne : variable
- Température injecteur : 200°C
- Température détecteur : 250°C
- Polarisation : 250 V
- Débit H₂ (flamme) : 25 ml/mn
- Débit air (flamme) : 500 ml/mn
- Injecteur/Diviseur : pyrex, fuite : 70-80 ml/mn
- Volume injecté : 0,1 microlitre à la seringue

Le débit de la fuite à utiliser a été choisi en traçant des courbes de résolution en fonction du débit de la fuite : figure 6. Il apparaît nettement un maximum de la résolution pour un débit de fuite vers 70 ml/mn.

On peut définir ce terme de résolution comme étant l'aptitude de la colonne à séparer deux solutés donnant des pics voisins. On donne ici la formule de calcul du facteur de résolution pour deux solutés A et B:

$$R_{AB} = 2 \times \frac{dR_{(B)} - dR_{(A)}}{\omega_{(B)} + \omega_{(A)}}$$

On sépare totalement deux solutés si $R_{AB} \geq 1,5$

La séparation est encore admissible pour l'analyse quantitative si $R_{AB} \geq 1$

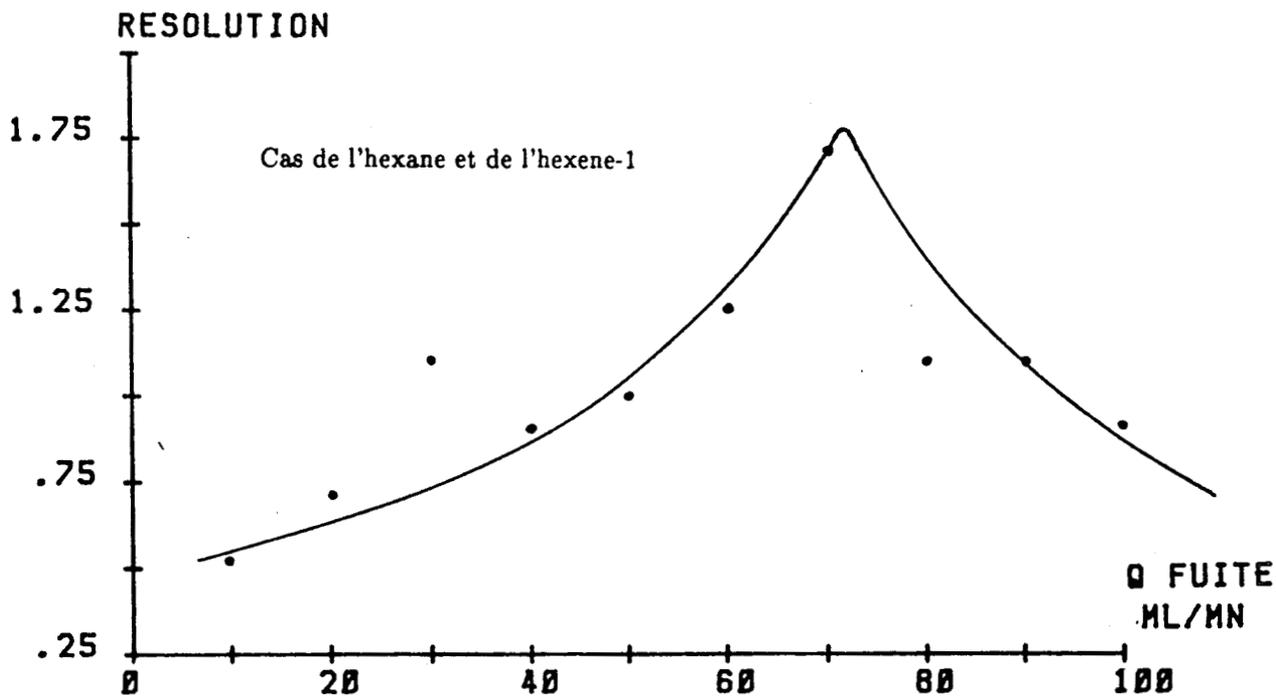


Figure 6 : Résolution des pics en fonction du débit de la fuite

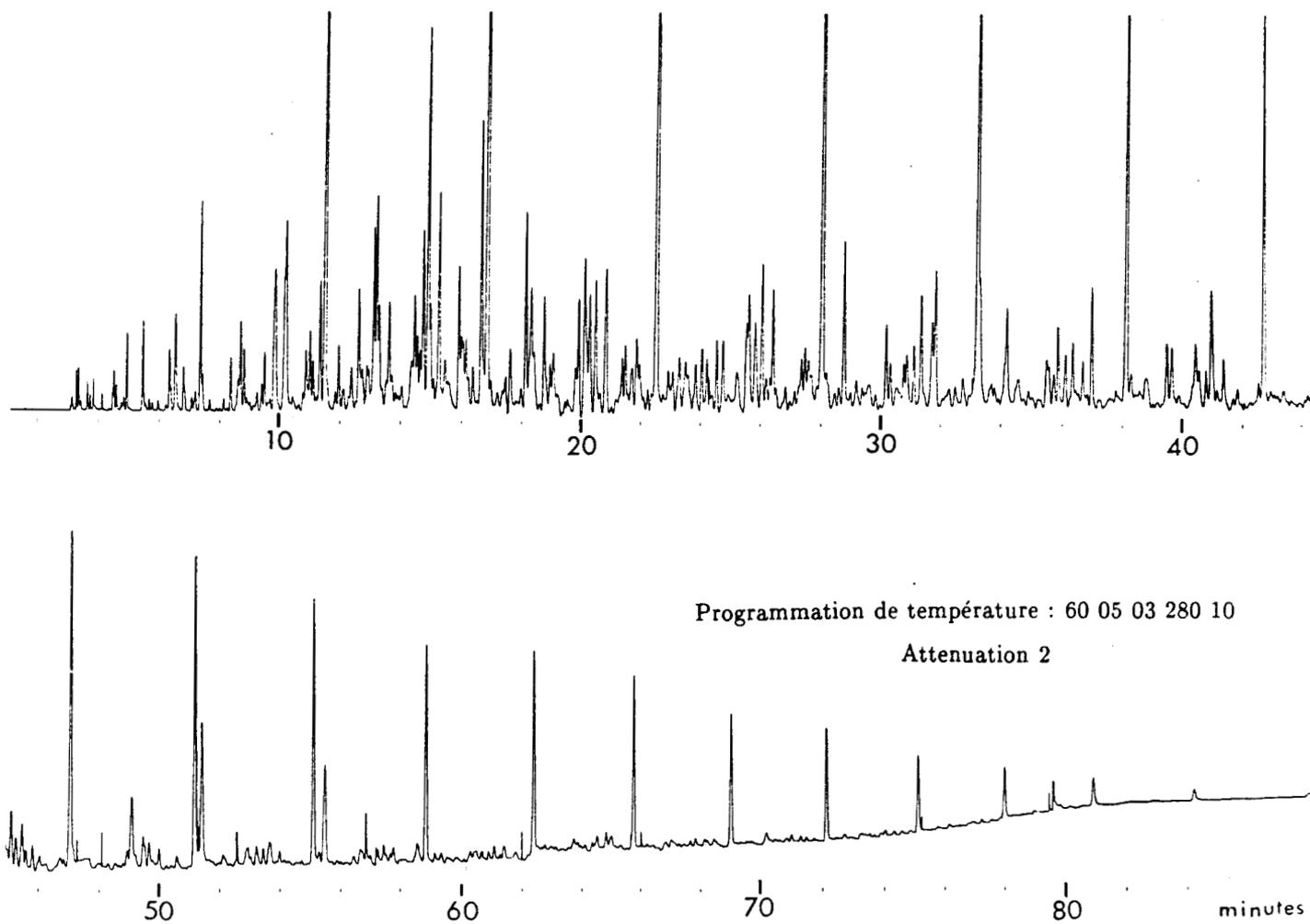


Figure 7 : Chromatogramme du fuel

- Programmation de température du four :

Après différents essais, en injectant du fuel ou de l'essence, la meilleure séparation a été obtenue comme suit : température initiale : 50°C maintenue pendant 5 minutes puis vitesse de programmation : 3°C/min; température en fin de programmation : 280°C. De plus, le temps d'analyse est raisonnable (1H30). Si on prend une vitesse de programmation plus grande (de l'ordre de 5°C/min) la résolution est moins bonne. Par contre, si on prend une vitesse plus petite (1°C/min) les pics ont une bonne allure au début, puis vers la fin ont tendance à s'élargir exagérément (vitesse de chauffe trop lente) et alors le temps d'analyse est de 4 heures.

La reproductibilité est bonne mais difficile du fait de la programmation de température : les écarts des temps de rétention augmentent avec les temps de rétention eux-mêmes. La température initiale est la température minimale du four que l'on peut atteindre quand le four est fermé et que le détecteur et l'injecteur sont à température de travail. Malgré l'isolation interne il y a stabilisation à une température supérieure à l'ambiante.

Les chromatogrammes du fuel et de l'essence sont représentés sur les figures 7 et 8 respectivement. Celui du fuel a une particularité notable : il apparaît une structure régulière des pics principaux correspondant en fait aux hydrocarbures linéaires de C9 à C27-C30.

Par contre, celui de l'essence est plus touffu (il ne s'étend que sur 30 minutes) et la majorité des pics élue avant 6 minutes. Il apparaît déjà que cette colonne ne semble pas appropriée pour les hydrocarbures légers (constituants majeurs de l'essence).

Nous avons également échantillonné les gaz d'échappements d'une voiture à essence directement pompés au tuyau d'échappement à l'aide d'une seringue à gaz puis injectés dans le chromatographe. Le spectre obtenu (figure 9) présente des similitudes avec celui de l'essence.

- Performance de la colonne :

Prenons l'exemple des hydrocarbures en C8 (figure 10). La séparation de l'alcane par rapport à l'alcène de même nombre de carbones est possible : le alcène-1 est élué avant l'alcane qui sort lui-même avant l'alcène-2. Pour ce dernier la séparation du cis et du trans est possible. Il n'y a pas de problème non plus pour la séparation des HC ramifiés et du linéaire. Le ramifié est élué avant le linéaire suivant son degré de ramification : plus celui-ci est ramifié, plus son temps de rétention est faible. Enfin, si l'on s'intéresse aux composés oxygénés, on sépare très bien la cétone de l'aldéhyde et de l'alcool.

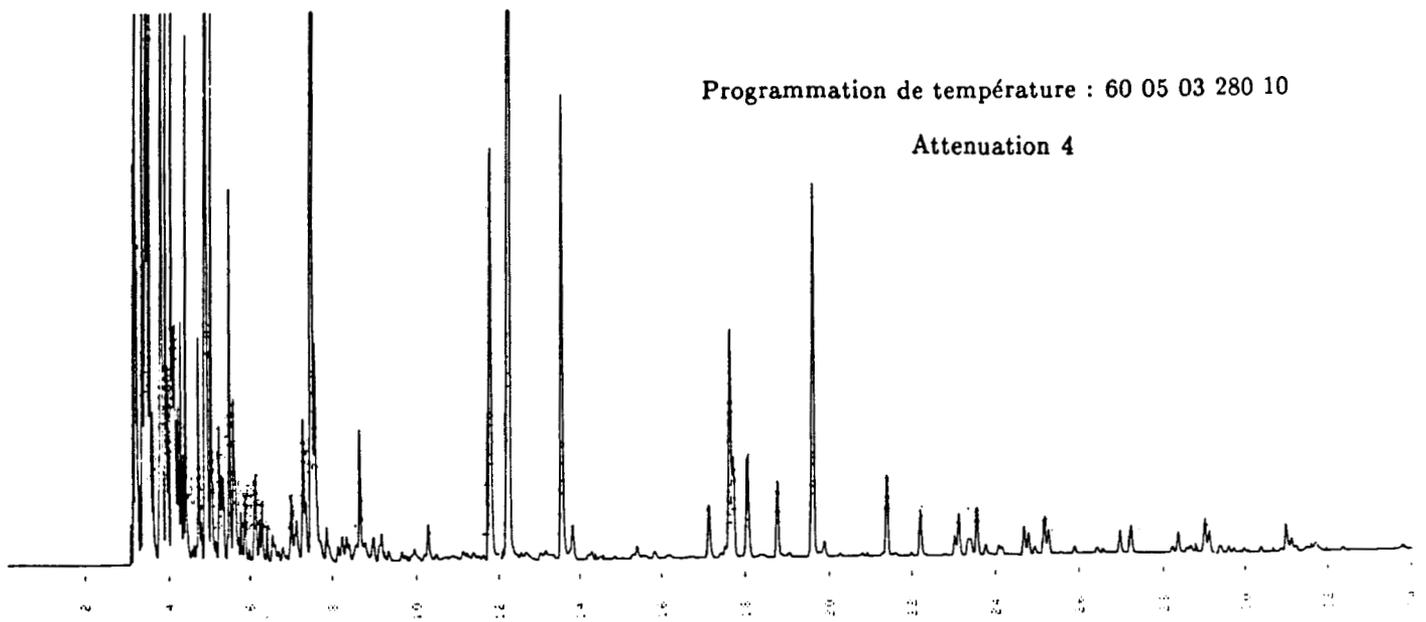


Figure 8 : Chromatogramme de l'essence

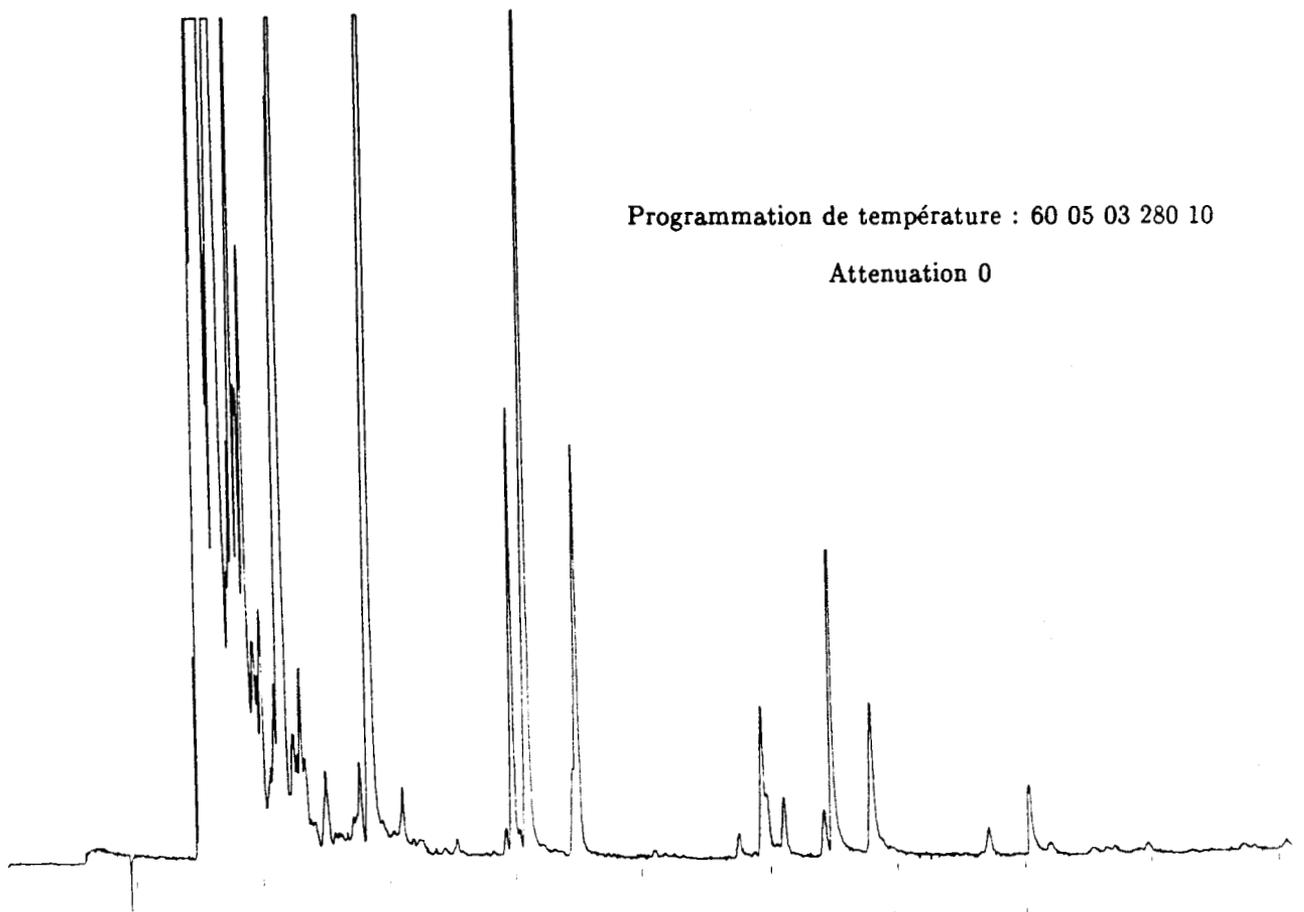


Figure 9 : Chromatogramme des gaz d'échappements

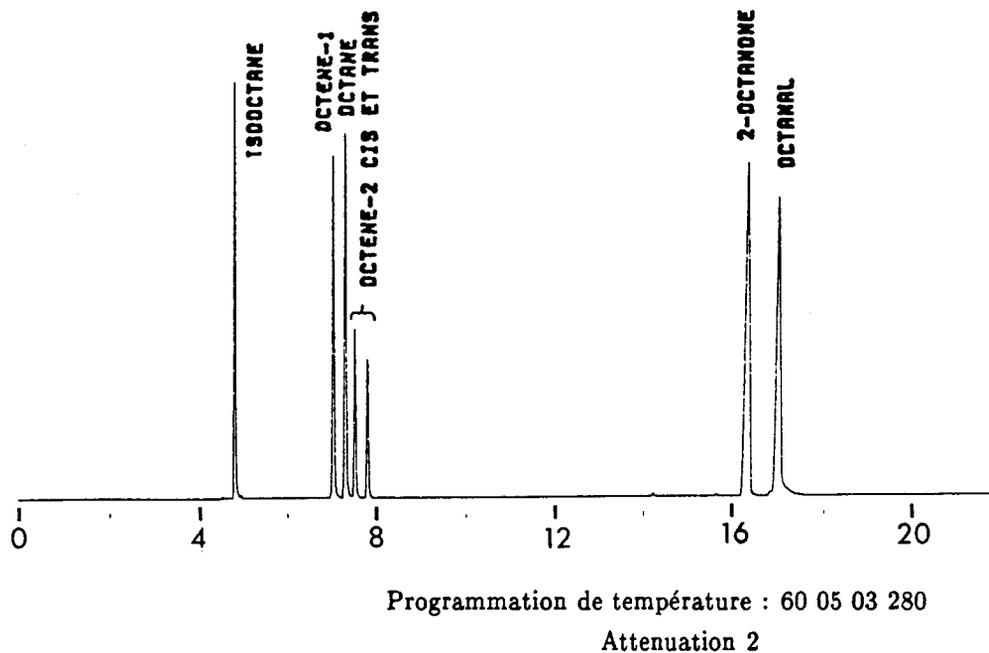


Figure 10 : Séparation des hydrocarbures en C₈

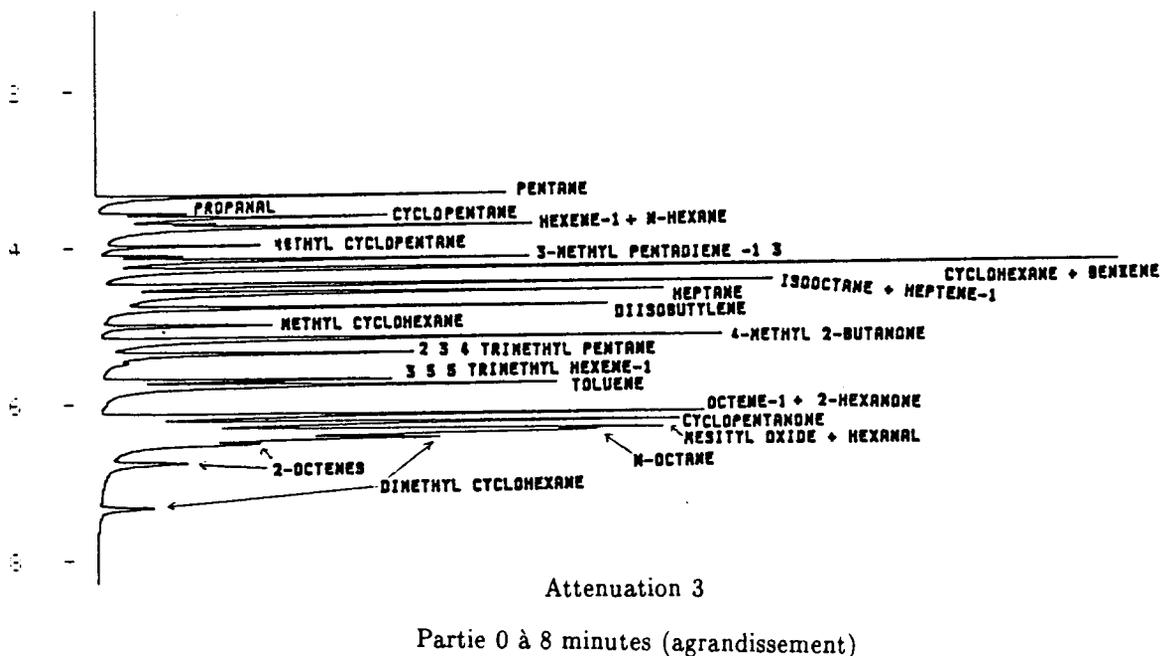


Figure 11 : Chromatogramme d'un mélange synthétique

En résumé, les composés éluent dans l'ordre suivant :

alcane ramifié, alcène-1, n-alcane, alcène-2, cétone-2, aldéhyde en bout de chaîne, alcool.

- Ses limites :

Comme on le voit encore sur le chromatogramme de la figure 11 correspondant à un mélange synthétique où donc tous les pics ont été identifiés, la partie qui correspond aux HC légers est très touffue. Des pics ne sont pas résolus : par exemple hexène-1, n-hexane et isooctane, héptène-1, etc... . L'exploration en est rendue difficile, voire impossible. Cette colonne n'est pas adéquate pour les HC légers, et nous envisageons donc d'étudier une autre colonne afin de doser les HC légers.

Dans ce cas, nous pourrions commencer la programmation vers 60-70°C (la résolution des HC > C₆ n'est pas affaibli) car la stabilisation à 50°C nous posait des problèmes. Ces problèmes seront éliminés et nous gagnerons en reproductibilité.

- Le gaz vecteur conseillé est l'hélium. Nous avons voulu faire des essais avec l'azote pour des raisons de rentabilité, mais la résolution est en général moins bonne.

- Etalonnage .

Le facteur de réponse pour chaque composé doit être mesuré dans la partie linéaire de réponse.

De même, il faudra faire intervenir un terme correctif pour déterminer la quantité de produit qui passe réellement dans la colonne via l'injecteur/diviseur.

Par définition ce terme est égal au rapport entre le débit de la colonne et le débit total (débit total = débit colonne + débit fuite).

- Méthode 1 : en mesurant le débit, à la sortie du détecteur et le débit de la fuite, ce rapport sera facile à déterminer.

- Méthode 2 : une autre méthode va consister à supposer que le méthane est un gaz non retenu par la colonne (ce qui est vraisemblable à cause d'un temps de rétention apparent très court) donc que son temps de passage dans l'appareil correspond au débit du gaz vecteur dans la colonne.

- Méthode 3 : enfin, quand le détecteur utilisé ne donne pas d'indication du pic de l'air, on propose la méthode suivante (20) : introduire dans l'appareil, à une température choisie, trois paraffines normales à n, (n+1), (n+2) atomes de carbone. Les distances de rétention brutes des trois pics seront $dR_{(1)}$, $dR_{(2)}$, $dR_{(3)}$ respectivement :

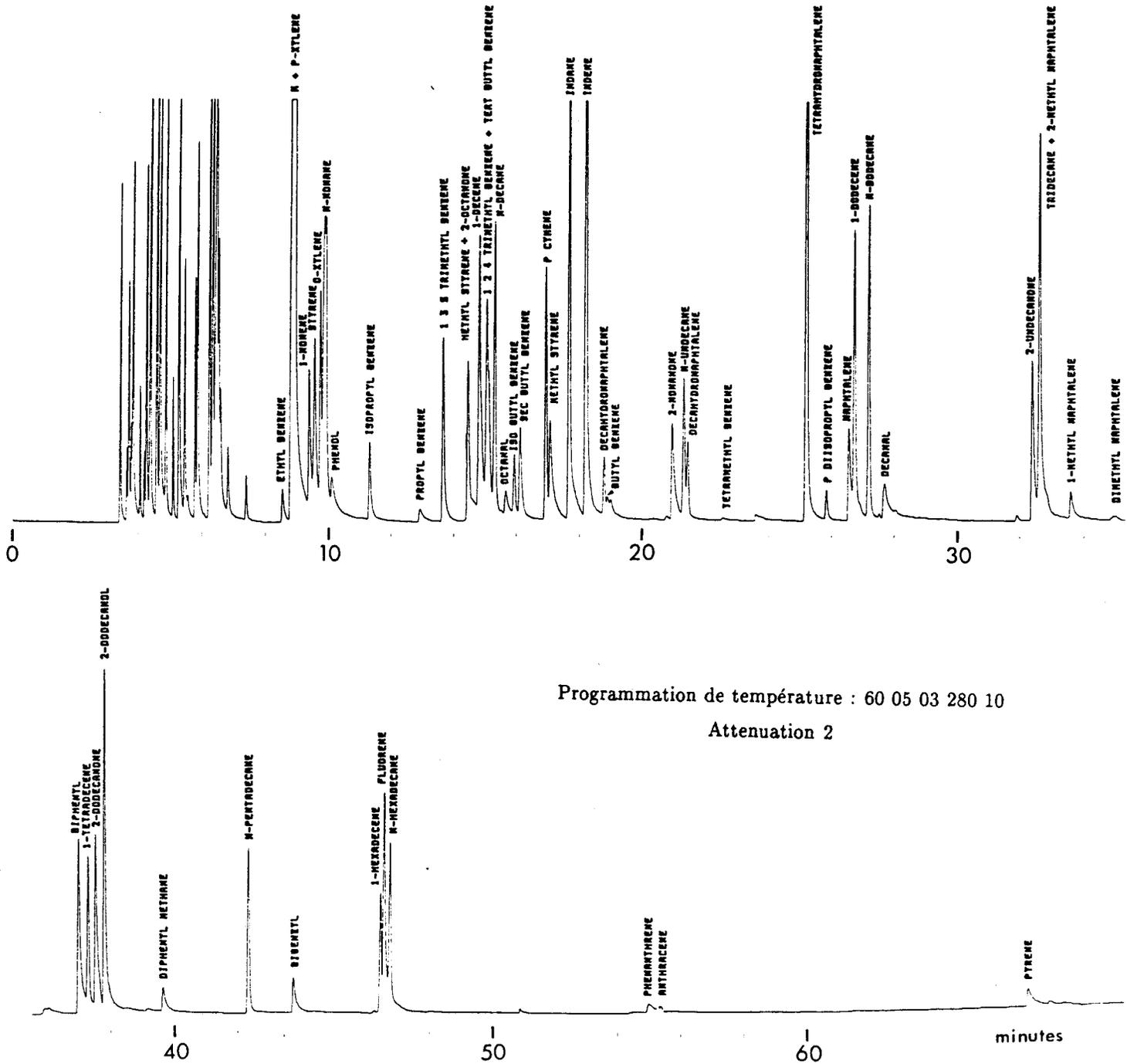


Figure 11 : Chromatogramme d'un mélange synthétique (suite)

Le logarithme du volume de rétention (corrigé) étant une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone dans une série homologue, on peut écrire :

$$\frac{dR_{(3)} - dm}{dR_{(2)} - dm} = \frac{dR_{(2)} - dm}{dR_{(1)} - dm}$$

$$dm = \frac{dR_{(1)} dR_{(3)} - d^2R_{(2)}}{dR_{(1)} + dR_{(3)} - 2dR_{(2)}}$$

$$\text{Alors } D \text{ colonne} = \frac{V \text{ colonne}}{t_m} \quad \text{avec } t_m = \frac{dm}{V_e}$$

V_e = Vitesse de déroulement du papier

Pour les deux dernières méthodes, on suppose que le volume de l'injecteur et des raccords est négligeable devant le volume de la colonne. Pour cette raison, la méthode 1 nous semblait plus fiable; l'expérience nous montre que celle-ci donne des valeurs par défaut du débit dans la colonne par rapport aux deux autres méthodes. Ce point devra être réexaminé.

On peut vérifier par la même occasion qu'il y a variation du débit de la colonne en fonction de la température (programmation de température) donc du terme correctif.

Les méthodes 2 (paraffines : heptane, octane, nonane) et 3 donnent des valeurs de débit dans la colonne du même ordre de grandeur. Quand la température augmente, le débit dans la colonne diminue, et donc le pourcentage de produit passant dans la colonne par rapport au volume injecté diminue aussi (figure 12).

Afin de réaliser un étalonnage correct, nous avons effectué un mélange de C5 à C16 (pour le moment) avec uniquement des constituants qui ont des pics bien résolus. C'est un mélange dont le volume pour chaque constituant est connu et identique. Son chromatogramme est représenté sur la figure 13.

Suite aux essais de la colonne SE 54, il s'est avéré qu'elle était insuffisante pour les légers. Aussi avons nous dû tester une autre colonne et voici, exposés ici, les résultats avec cette autre colonne conçue pour les légers plus spécialement.

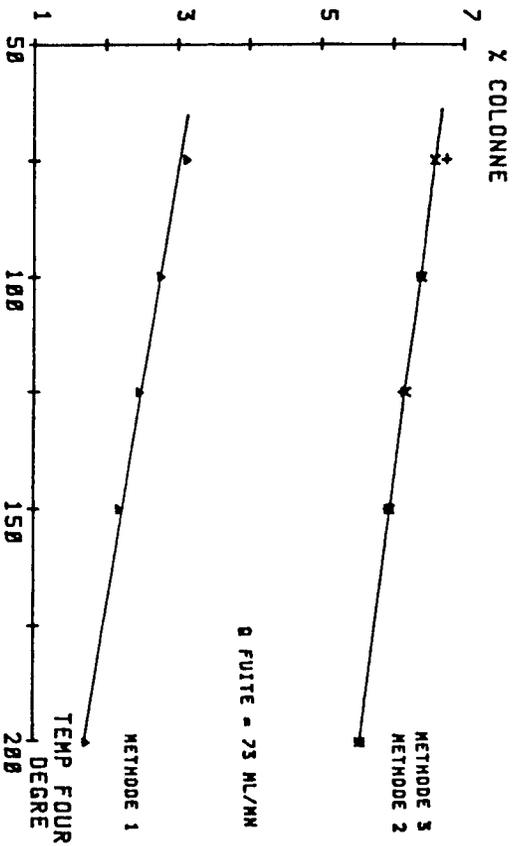


Figure 12 : Pourcentage de produit passant dans la colonne

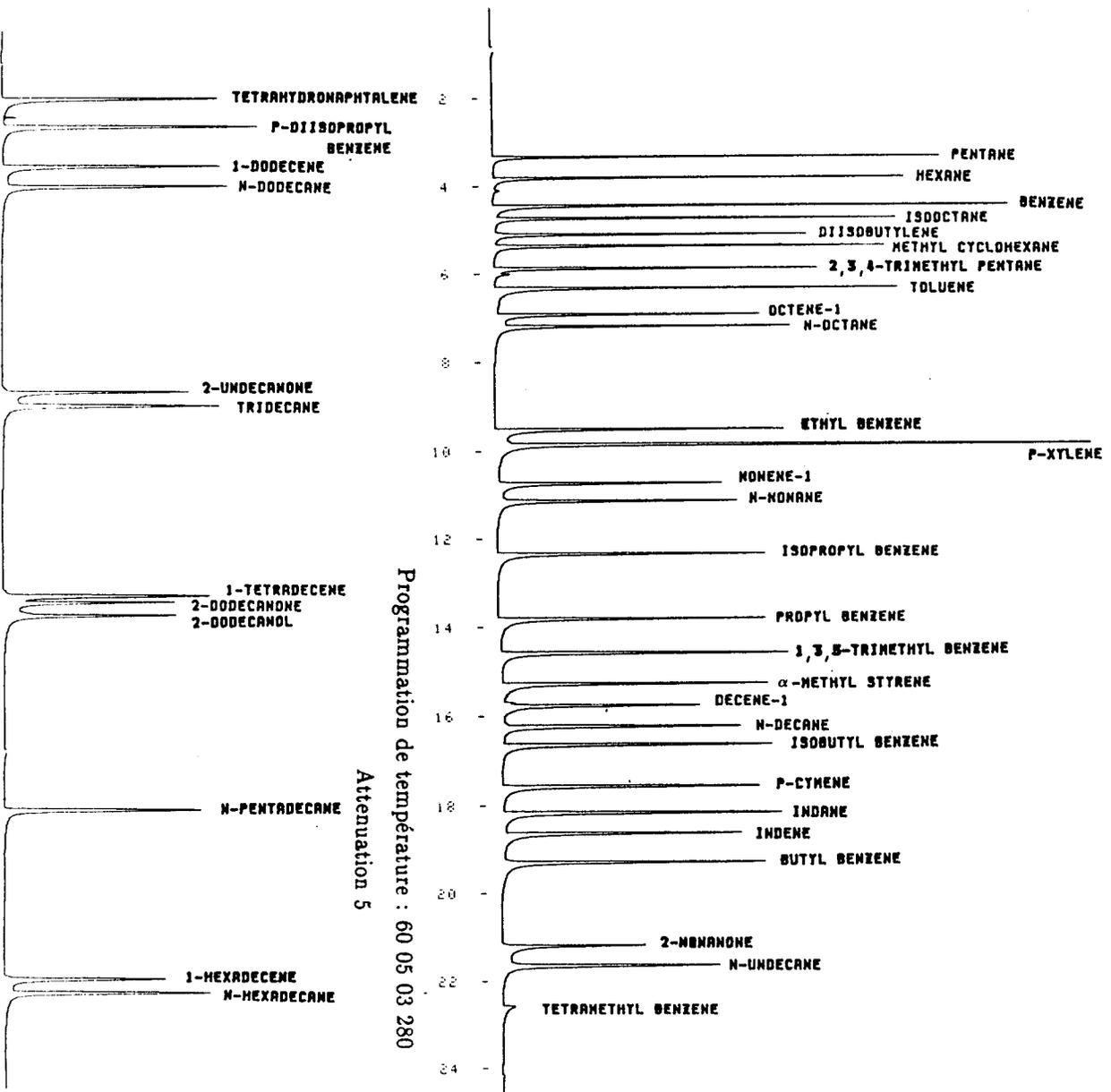


Figure 13 : Chromatogramme du mélange synthétique étalon

Tout d'abord, les conditions d'utilisation sont :

- Colonne : semi-capillaire
30 m x 0,527 mm, Silice fondue
Phase copolymère du styrène GS-Q
- Gaz vecteur : He - Pression : 0,5 bar
- Détecteur : à ionisation de flamme
- Température colonne : variable
- Température injecteur : 150°C
- Température détecteur : 250°C
- Polarisation : 250 V
- Débit H₂ (flamme) : 25 ml/mn
- Débit Air (flamme) : 500 ml/mn
- Injecteur/diviseur : Pyrex, fuite : Position vernier 4-15
- Volume injecté : 0,05 à 0,2 µl pour les liquides
1 cc pour les gaz

Dans un premier temps, il nous a fallu préparer un mélange gazeux d'hydrocarbures s'étalant de C1 à C5 afin de tester cette colonne. Nous avons ainsi établi la meilleure programmation de température : palier à 50°C pendant 5 minutes puis montée à 70°C/min jusqu'à 200°C. Les différents constituants s'éluent alors sur une gamme de temps de rétention tout à fait prometteuse (de 0 à 20 minutes) comme on peut le voir sur le chromatogramme de la figure 14.

Nous disposons également d'un mélange d'alcènes gazeux dilués dans de l'azote (1.000 ppm dans N₂) vendu dans le commerce. Son chromatogramme est donné sur la figure 15.

Cette colonne permet aussi comme on peut le voir (figure 16), d'expanser, à savoir d'obtenir une meilleure résolution avec des temps de rétention convenables pour le chromatogramme de l'essence et notamment les constituants entre C5 et C9. On voit également apparaître des groupes de pics bien pointus au début puis ils s'élargissent, notamment après 35 minutes. Ceux-ci correspondent aux C9 et semblent être les derniers corps correctement élués sur cette colonne.

Cette colonne semble donc appropriée pour les HC allant de C1 à C5 et même jusqu'à C8 et apparait donc bien complémentaire de la première colonne étudiée, appropriée, elle, plutôt pour les HC supérieurs à C6.

Ainsi, à l'aide de ces 2 colonnes, nous sommes capables de balayer toute la gamme des hydrocarbures allant de C1 à C30 .

e) - Résultats d'une campagne de mesures sur le terrain

Lors d'une campagne de mesures que nous avons effectuée en Septembre 86 dans la Région Vosges-Alsace en collaboration avec

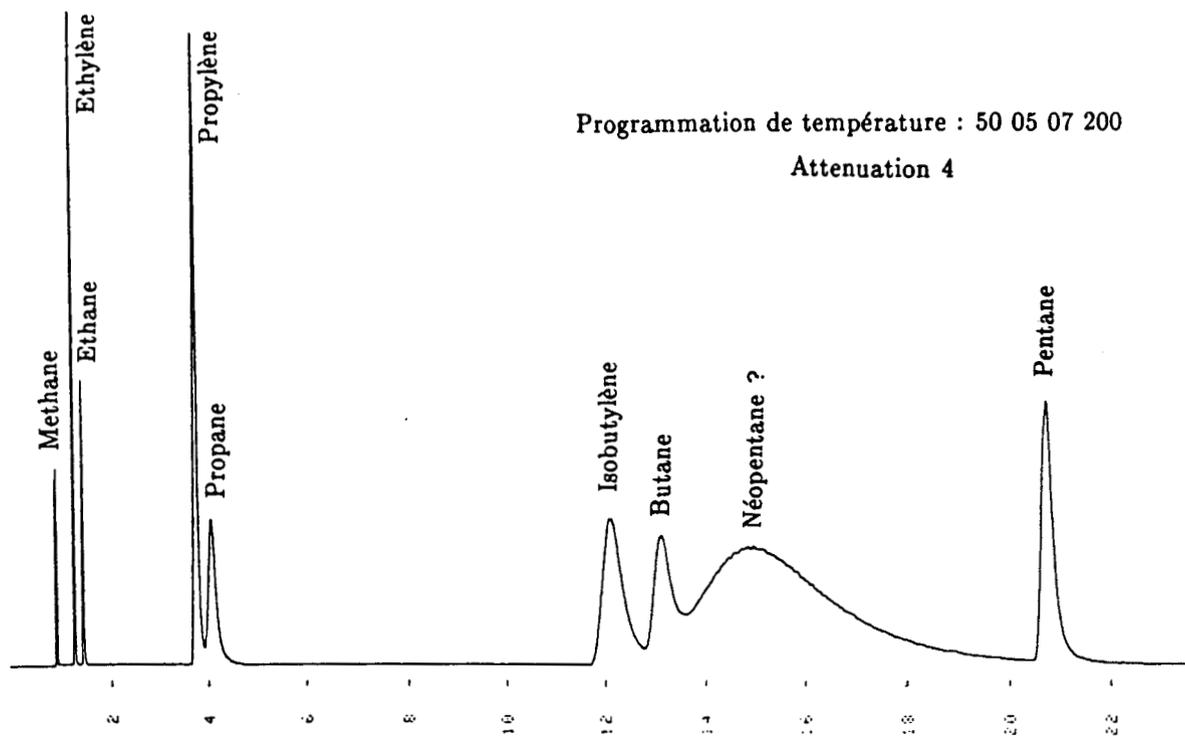


Figure 14 : Séparation d'un mélange C_1-C_5

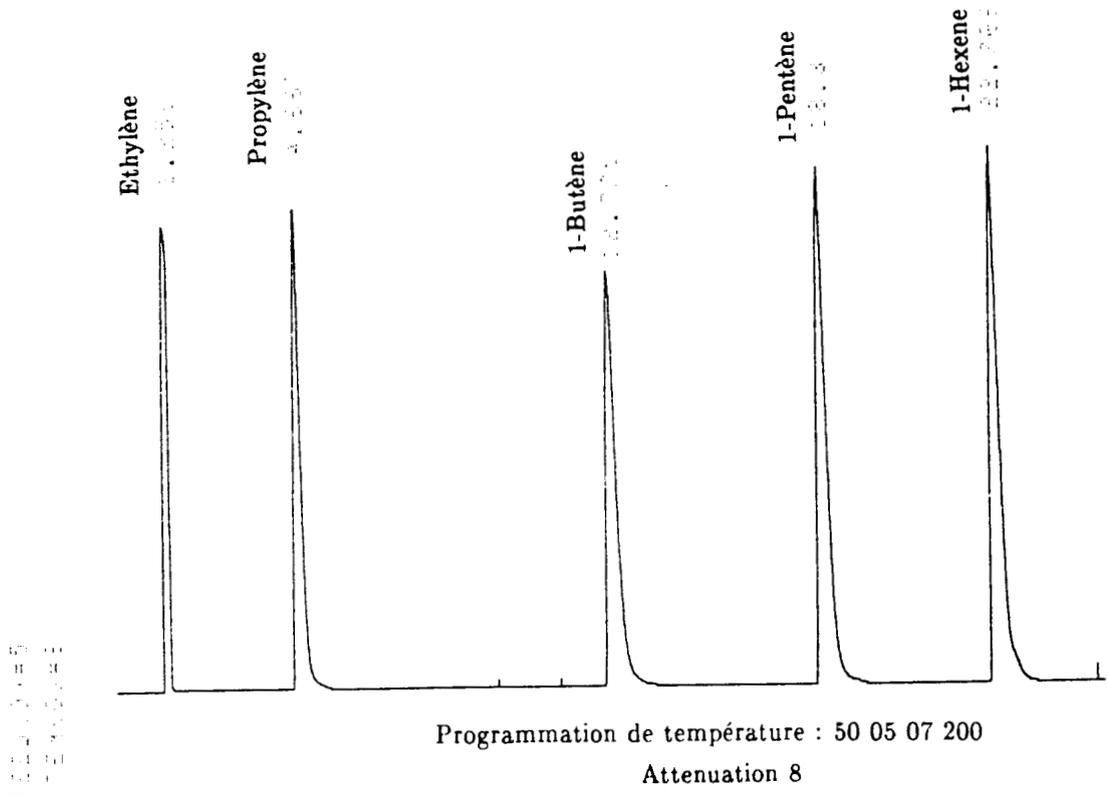
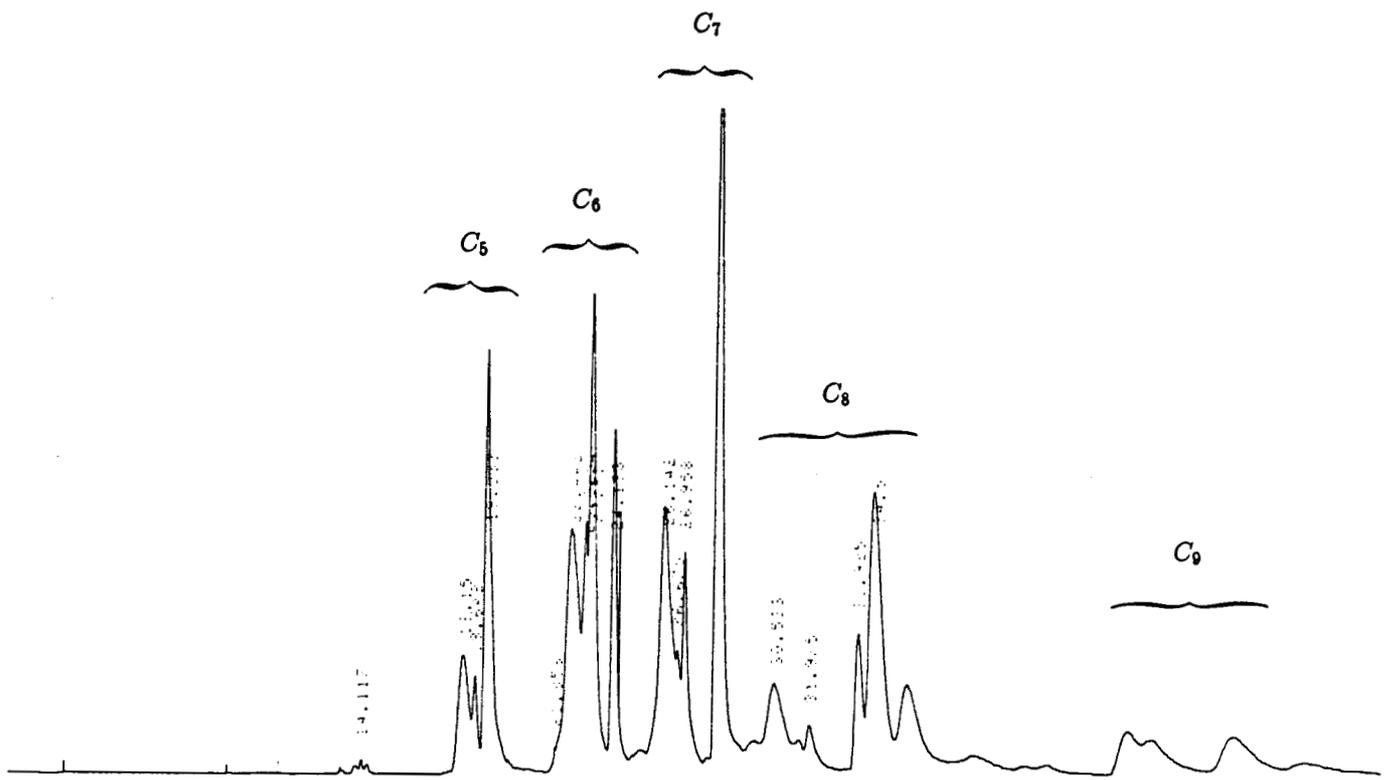


Figure 15 : Séparation des alcènes C_2-C_6



Programmation de température : 50 05 07 200
Attenuation 6

Figure 16 : Chromatogramme de l'essence

d'autres équipes (3) un grand nombre de prélèvements ont été effectués. Les analyses ont été faites par la Société Europoll dans des conditions chromatographiques, voisines de celles dont nous venons de parler, en particulier avec la même colonne, en utilisant un piégeage sur cartouche de Porapak Q, avec un temps de piégeage de 1H30 environ. L'identification des produits a été faite en laboratoire d'analyse des traces de l'IRCHA à Vert le Petit. Nous présenterons ci-après un exemple de résultat mettant en évidence l'énorme complexité du mélange réel : Annexe I

L'analyse des hydrocarbures se révèle un problème ardu, étant donné l'énorme complexité des mélanges que l'on observe réellement dans l'atmosphère : jusqu'à quatre cents composés différents. Nous avons essentiellement résolu le problème de la séparation de ces composés, ceci en utilisant la chromatographie capillaire à détecteur à ionisation de flamme, avec une colonne dont les performances se sont révélées très satisfaisantes pour séparer les composés à plus de six atomes de carbone; par contre, nous avons obtenu une séparation nettement moins bonne pour les composés plus légers, ce qui nous obligera à utiliser une deuxième colonne plus spécifique de cette catégorie de composés. Un autre problème sera à résoudre dans la suite de notre travail, il s'agit de la mise au point d'une méthode d'échantillonnage n'entraînant pas d'artéfact dans les conditions réelles d'expérimentation sur le terrain; enfin, l'identification des composés par spectrométrie de masse ne devrait cette fois pas poser de gros problèmes, étant donné la stabilité de ces produits.

Cette étude sera poursuivie par Alain CORNILLE à l'Ecole des Mines de DOUAI qui travaille en collaboration avec notre laboratoire.

2 - DOSAGE DU P.A.N.

21 - TRAVAUX DEJA EFFECTUES

Le P.A.N. est l'un des nombreux oxydants photochimiques qui sont formés quant l'air, contenant certaines impuretés, est exposé au soleil. D'après Demerjian et Coll. (21), le P.A.N. est formé par réaction du radical peroxyacétyl avec NO_2 tous deux provenant de l'irradiation des gaz d'échappements dans l'air. C'est un important polluant atmosphérique et on connaît son rôle néfaste sur la santé humaine (irritation des yeux) et sur la végétation (les dommages induits par le P.A.N. aux Etats-Unis se chiffrent en millions de dollars par an). De plus, il intervient activement dans la physico-chimie de l'atmosphère (22,23).

Tout cela a été déterminant quant aux programmes d'études du P.A.N. . Il a été étudié en détail aux Etats-Unis et en 1969, Stephens (24) a publié une importante revue sur ses propriétés chimiques.

De nombreuses publications ont été consacrées aux méthodes d'analyses du P.A.N. . Le procédé de dosage qui semble le plus facile à mettre en oeuvre est la chromatographie équipée d'un détecteur à capture d'électrons (25). C'est celui que nous avons adopté. Notons cependant l'existence de procédés par chimiluminescence (26,27,28).

22 - METHODE DE SYNTHESE

a) - Par photolyse

Parmi les voies de synthèse du P.A.N., la photolyse du nitrite d'éthyle dans l'oxygène est la plus convenable pour la préparation de P.A.N. (29,30) à faible concentration afin de déterminer son temps de rétention en chromatographie et par la suite effectuer un étalonnage.

Le nitrite d'éthyle est préparé en laboratoire par estérification de l'éthanol avec l'acide nitreux à 0°C. Le nitrite d'éthyle gazeux est ensuite photolysé dans l'air dans une chambre grâce à une source de radiation ultraviolette (365 nm) pour donner le P.A.N. (figure 17) :



Nous n'avons pas utilisé cette méthode car elle nécessite un appareillage compliqué, ne permet pas d'en préparer beaucoup et pose un problème de stockage au froid. Le principal inconvénient dans la préparation du P.A.N. est son extrême instabilité. Le P.A.N. pur est un composé explosif violent. La manipulation de ce gaz est donc peu pratique, elle nécessite l'utilisation d'une installation compliquée et en plus très dangereuse : il est bien démontré que les vapeurs de P.A.N. pur explosent quand elles sont sujettes à une compression soudaine.

b) - Synthèse du P.A.N. en phase liquide

D'après Stephens (24), des mélanges d'acide nitrique et sulfurique agissant sur de l'acide peracétique donnent du P.A.N.

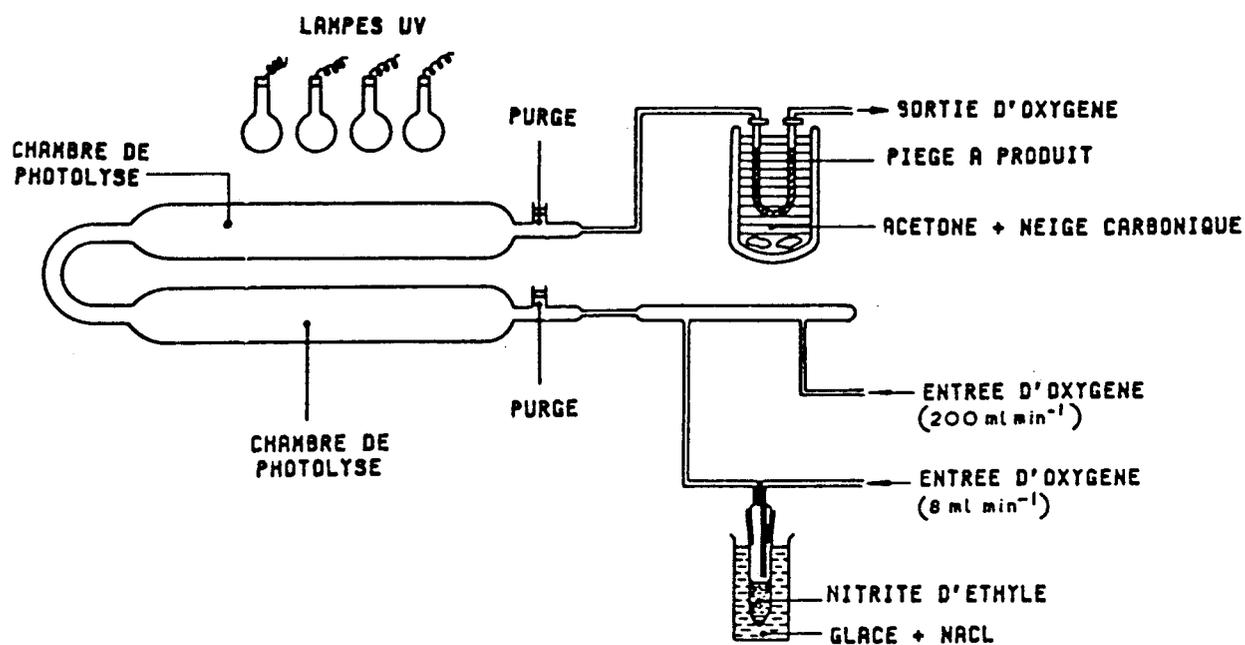


Figure 17 : Schéma de montage pour la préparation du P.A.N par photolyse des vapeurs de nitrite d'éthyle

avec une bonne sélectivité. La formation du P.A.N. en phase liquide peut être obtenue à partir d'acide peracétique avec de l'acide nitrique qui est produit dans le milieu par addition de nitrate de sodium et d'acide sulfurique (31).

L'acide peracétique est préparé par addition d'eau oxygénée préalablement concentrée sur de l'acide acétique :



a) Concentration d'une solution d'eau oxygénée (32)

Les volatilités de H_2O et H_2O_2 sont suffisamment différentes ($T_{\text{eb}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150,2^\circ\text{C}$) pour que leur concentration par distillation soit possible mais non sans difficultés :

- les impuretés non volatiles sont concentrées en même temps que H_2O_2 ,
- la vitesse de décomposition de H_2O_2 augmente très vite avec la température,
- H_2O_2 est un explosif surtout au contact de certains métaux qui jouent le rôle de catalyseur de décomposition.

On peut palier à ces deux derniers inconvénients en conduisant la distillation sous vide et en choisissant des matériaux convenables et des conditions de température telles de H_2O_2 soit en dehors de ses limites d'explosion. On vérifie que l'on atteint bien une solution d' H_2O_2 à 90 % en mesurant son indice de réfraction (courbe d'étalonnage $n_d = f(\% \text{H}_2\text{O}_2)$).

β) Préparation de l'acide peroxyacétique à 45% dans l'acide acétique (Méthode de Greenspan (33))

De l'acide acétique glacial (10 g, 0,167 mole) et de l'acide sulfurique (0,2 g) sont placés dans un ballon de réaction immergé dans un bain d'eau, sous agitation, et à une température de 22 à 23°C, on ajoute ensuite de l'eau oxygénée à 90 % (9,1 g, 0,24 mole). Après 4 heures, la concentration en acide peracétique est de 44 % et atteint un maximum de 45 % après 12 à 15 heures .

ATTENTION : le mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ est dans la zone de détonation.

γ) Synthèse du P.A.N. (34,35)

Dans un tricol de 50 ml équipé d'une entrée de N_2 , d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on verse 30 ml de pentane préalablement purgé par de l'azote (le barbotage de N_2 dans le tricol peut être omis si l'air de la pièce est relativement sec).

Le ballon est placé dans un bain d'eau glacée, maintenu à 0°C et son contenu est agité sous N₂.

On ajoute, d'abord l'acide peracétique à 40 % dans l'acide acétique (4 mmol) à cette température en agitant, puis de l'acide sulfurique concentré (3,6 g, 2 ml), et enfin du nitrate de sodium en poudre (0,85 g, 10 mmol) de façon à ce que la température de la solution ne dépasse pas 5°C (ATTENTION réaction EXOTHERMIQUE).

Après avoir été agité à 0°C pendant 3 mn, le mélange est versé sur environ 30 g de glace dans une ampoule à décanter et agité de nouveau jusqu'à ce que la glace soit fondue. La phase inférieure est séparée, et la phase organique est lavée trois fois avec 30 ml d'eau glacée, puis séchée sur MgSO₄ anhydre; des solutions de P.A.N. dans le pentane ou l'hexane, préparés de cette façon ont été stockées sur MgSO₄ à - 18°C pendant plusieurs mois sans signe de décomposition.

8) Résultats

On obtient du P.A.N. impur (mélange de P.A.N., produits parasites, réactifs de synthèse, solvant (hexane)), difficile à purifier : on ne peut distiller le P.A.N. car il se décompose à la chaleur. Mais le fait qu'il soit en phase liquide est plus pratique pour sa manipulation, son stockage et son injection en chromatographie par la suite.

On vérifie que l'on a bien synthétisé le P.A.N. par spectroscopie infrarouge. L'utilisation de cellules en NaCl est nécessaire car le P.A.N. réagit avec KBr. Les attributions des raies ont été faites à partir de la littérature (24,27,36).

Comme nous n'avons pu isoler le P.A.N. de la solution de synthèse, le spectre de l'hexane nous sert de référence. Le spectre de la solution de synthèse est le même que celui de l'hexane avec les bandes caractéristiques en plus suivantes :

Nbre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Attribution	Remarques
1830	Forte	ν C=O	} Très caractéristiques
1730	Forte	ν _{as} NO ₂	
1295		ν _s NO ₂	
1155		ν C-O	
925		ν O-O	
820		ν N-O	
785		δ NO ₂	

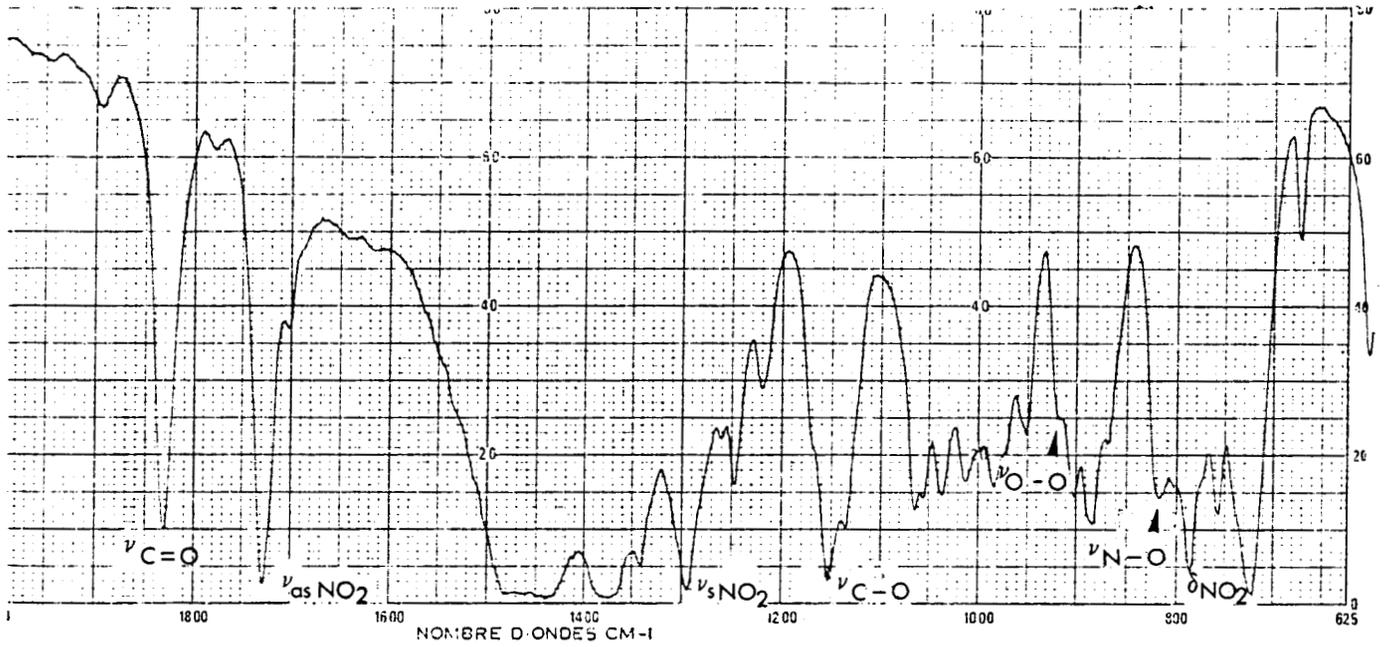


Figure 18 : Spectre I.R du P.A.N dans l'hexane

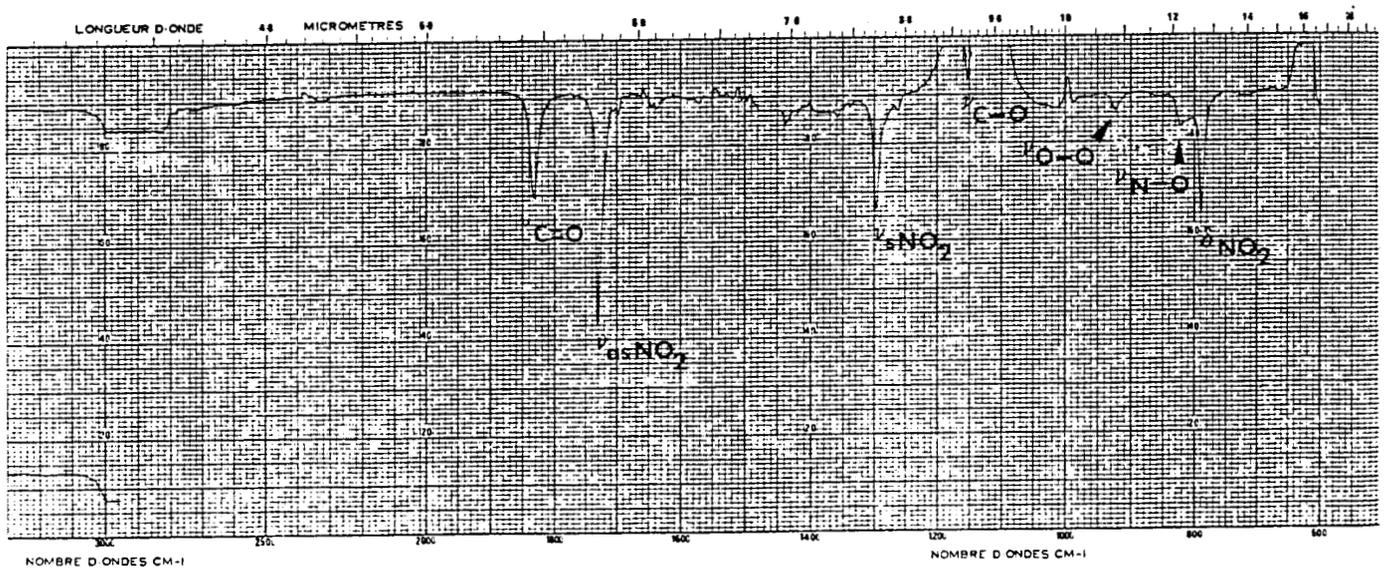


Figure 19 : Spectre I.R du P.A.N dans le dodécane
Méthode différentielle

Celles-ci permettent sans trop d'ambiguïté de confirmer la présence de P.A.N dans notre solution. Pour éviter les risques de confusion avec d'éventuelles impuretés telles que les réactifs organiques (acide acétique, acide peracétique) que nous avons introduits lors de la synthèse, on peut comparer leur spectre avec celui qui nous intéresse : on voit qu'il n'y a pas de risque d'erreur, notamment dans la région 1750-1850 cm^{-1} (figure 18).

Par la suite, nous avons été contraints aussi d'extraire le P.A.N. par le dodécane pour qu'il puisse ensuite être utilisé dans notre générateur de P.A.N. gazeux.

Le spectre IR du P.A.N. est obtenu par différence à l'aide d'un spectromètre différentiel à 2 voies, l'une avec la solution de synthèse, l'autre avec uniquement le solvant (ici, le dodécane). Il est représenté sur la figure 19.

Maintenant que nous avons mis en évidence la présence de P.A.N. dans notre solution de synthèse, nous allons passer à sa séparation chromatographique.

23 - SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

a) - Le détecteur

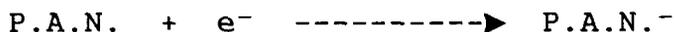
Nous utilisons un détecteur à capture d'électrons pour sa grande sensibilité, en effet, la concentration moyenne de P.A.N. dans l'atmosphère est de l'ordre du ppb.

Principe : ce détecteur comporte une source radioactive ^{63}Ni qui émet des électrons. Ceux-ci ionisent l'azote (ou l'argon) du gaz vecteur :



Une d.d.p. relativement faible permet de collecter un courant de base qui diminue chaque fois qu'une substance électrophile pénètre dans la chambre d'ionisation.

En effet, un composé électrophile tel que le P.A.N. absorbe des électrons :

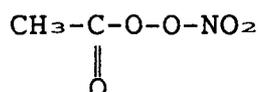


P.A.N. est beaucoup moins mobile que les e^- libres et alors il se recombine avec l'ion nitrogène positif N_2^+ :



La présence de P.A.N. va donc entraîner une baisse du courant de base (consommation des e^- avant leur neutralisation sur l'électrode positive) et donc un signal; le détecteur à capture d'électrons est très sélectif. Il répond (avec une sensibilité

supérieure à celle du détecteur à ionisation de flamme) aux composés organohalogénés, aux molécules comportant certains groupements, tels que - NO₂, -CO-CH=CH-CO-, -CO-CO-; rappelons la structure du P.A.N. :



b) - Séparation

Le P.A.N. se décompose facilement en contact avec des parties métalliques chaudes et à température élevée. Ceci entraîne l'utilisation de conditions et matériel adéquats (colonne en téflon, injecteur en verre...).

Conditions de travail :

- Gaz vecteur : argon/méthane 90/10
- Débit : 100 ml/mn
- Colonne : 10 % PEG 600; 1,50 m; maille 80/100, en téflon
- Température maximum: 100°C
- Quantité injectée : 0,2 µl du mélange réactionnel brut
- Four : 50°C
- Injecteur : 40°C (en verre)
- Détecteur : 45°C
- Pression du gaz vecteur : 1,2 bar

Ces conditions ont été déterminées en faisant varier un à un les paramètres afin d'obtenir la meilleure reproductibilité possible et surtout la meilleure séparation possible, ainsi que pour éviter la décomposition thermique.

Si l'on désire obtenir une grande dynamique, on a intérêt à ce que le courant de base soit le plus élevé possible : plus il y aura d'électrons libres dans le détecteur, plus on pourra injecter de fortes quantités avant de saturer le détecteur. La nature du gaz vecteur est l'un des facteurs dont il dépend : il est plus important avec l'argon/méthane (90/10) qu'avec l'azote (environ 30 % de plus).

Un chromatogramme est présenté sur la figure 20 .

c) - Essai d'identification du pic du P.A.N.

Tout d'abord, nous avons injecté un par un tous les produits susceptibles de se trouver dans la solution de synthèse et après attribution des pics, il en reste un qui n'a pu être identifié et correspond probablement à celui du P.A.N. .

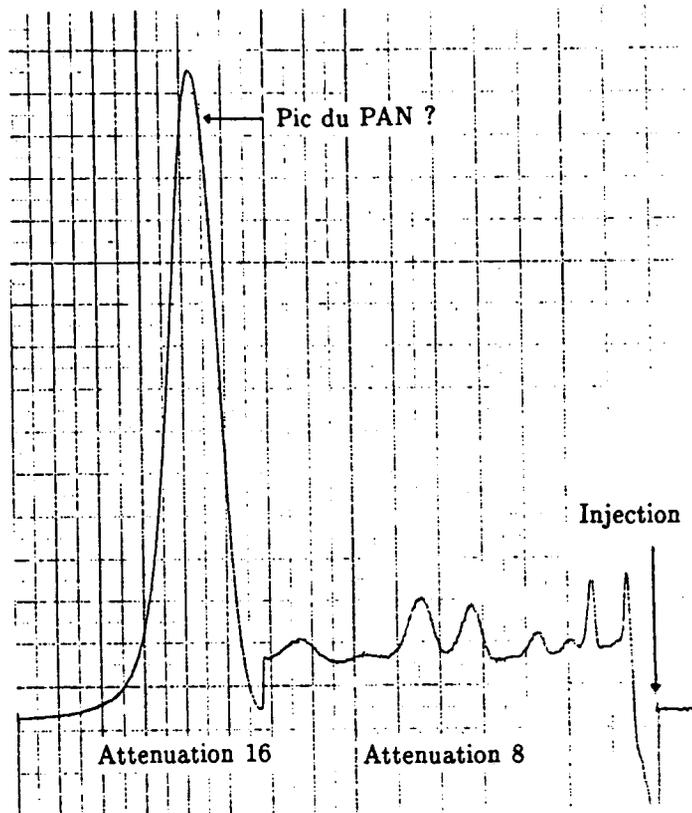


Figure 20 : Chromatogramme du mélange réactionnel brut

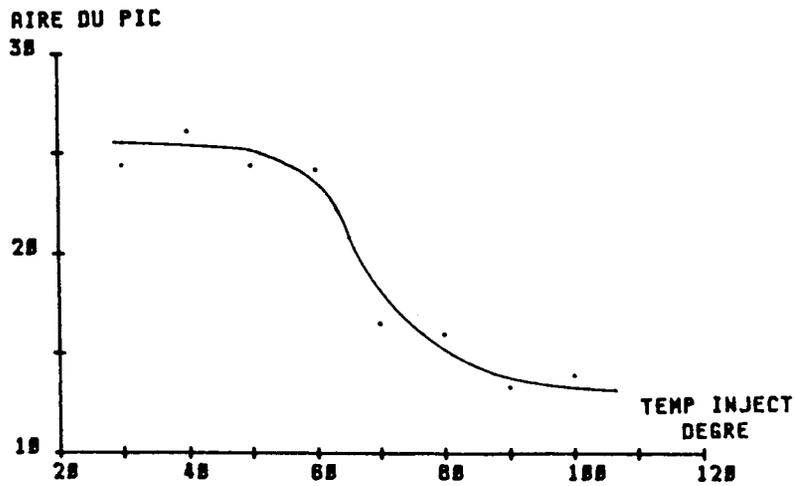
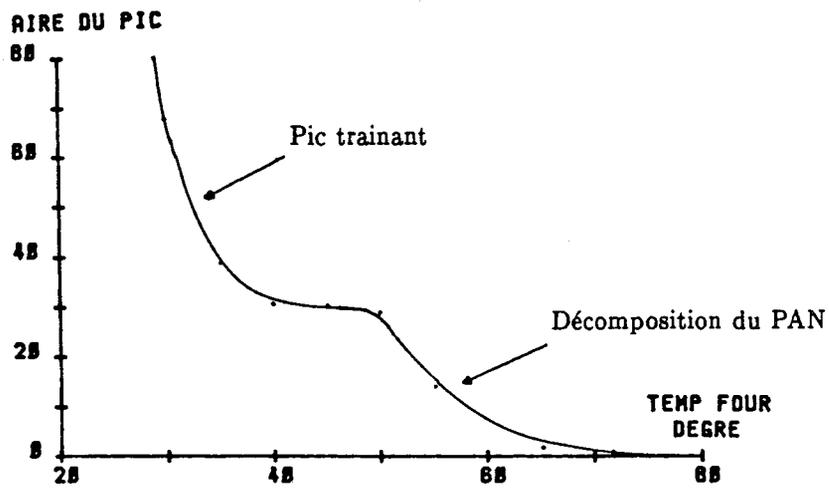


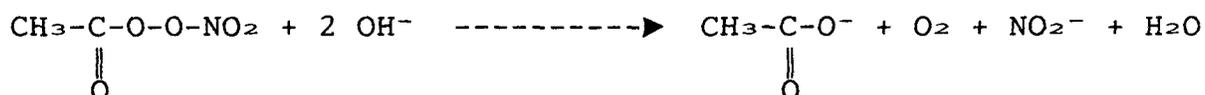
Figure 21 : Décomposition du P.A.N à la chaleur

Certains produits tels que l'hexane ne sont pas détectés par capture d'électrons, cependant à cause de la grande sensibilité de ce détecteur, des pics correspondant à des impuretés du solvant apparaissent quand même.

Le fait que le P.A.N. se décompose à la chaleur peut être aussi utilisé pour identifier son pic. En effet, quand on augmente la température du four ou de l'injecteur, l'aire du pic supposé être celui du P.A.N. diminue fortement (figure 21).

L'identification du pic du P.A.N. peut être confirmée en faisant réagir l'échantillon avec une solution à 10 % de KOH avant de l'injecter dans le chromatographe; le P.A.N. dans l'échantillon sera hydrolysé et son pic (maintenant identifié avec plus de certitude) disparaîtra du chromatogramme si c'est le seul corps susceptible de réagir avec KOH (figure 22).

Hydrolyse du P.A.N. :



Cette réaction pourra d'ailleurs être utilisée par la suite pour doser le P.A.N. en solution par dosage colorimétrique des nitrites libérés ainsi; KOH n'étant pas soluble dans l'hexane, on introduit la solution hexanique de P.A.N. dans une ampoule à décanter avec une solution aqueuse de potasse, on agite puis on laisse décanter. On considère l'hydrolyse terminée quand on n'observe plus de dégagement gazeux (O₂). Enfin, on récupère la phase organique si on veut l'étudier en chromatographie et on récupère la phase aqueuse si l'on veut doser les nitrites.

- Essai d'identification en spectrométrie de masse :

Cette expérience n'a pas été concluante. Rappelons que Stephens s'était déjà heurté à ce problème (24).

Nous avons essayé d'identifier le pic du P.A.N. de notre solution de synthèse à l'aide de la chromatographie phase gaz couplée avec un spectromètre de masse, mais sans résultats : on n'a pas détecté ni obtenu son spectre de masse, les conditions de travail étant assez différentes des nôtres (P ≤ 0,3 bar par exemple) l'installation contenant beaucoup de parties métalliques. En effet, après séparation des différents constituants du mélange, une partie va dans le spectromètre de masse pour identification des pics, et l'autre partie dans le détecteur à ionisation de flamme. Par cette méthode, on observe des spectres de masse avec m/e = 86 correspondant à l'hexane, avec m/e = 84,78 correspondant aux hexènes, au benzène (impuretés de l'hexane) respectivement,

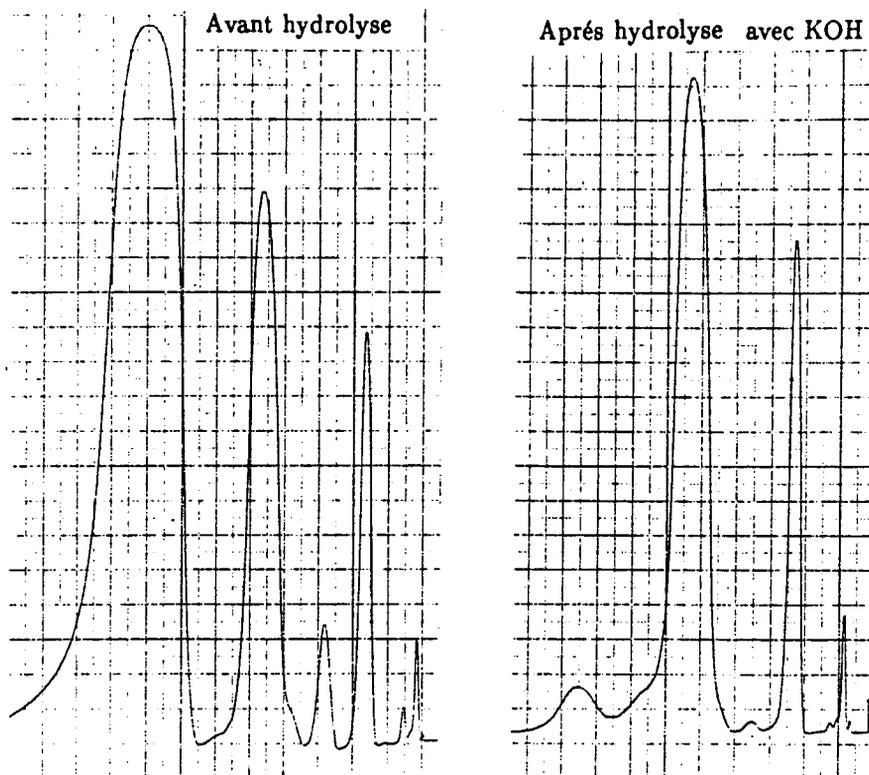


Figure 22 : Chromatogramme du mélange réactionnel dilué

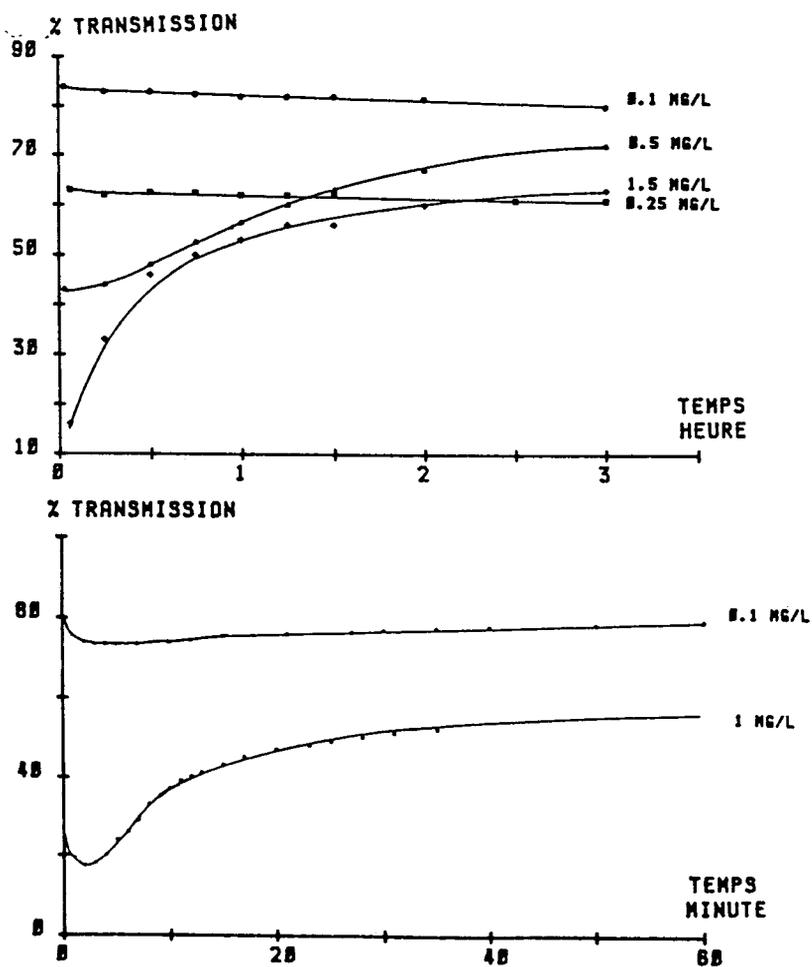


Figure 23 : Stabilisation du complexe en fonction de la concentration en nitrite

mais pas de trace de $m/e = 121$ (pic parent du P.A.N.), celui-ci n'a pas été non plus mis en évidence dans les travaux de Stephens) ou encore de $m/e = 43$ pour $\text{CH}_3\text{-C}\cdot$, $m/e = 46$ pour $\text{NO}_2\cdot$, radicaux caractéristiques (24).



On peut se demander si le P.A.N. n'est pas détruit avant d'atteindre le détecteur (conditions, matériel non adéquat, débit trop faible). Pour éviter cela, il est possible de faire de la chimionisation (conditions plus douces par spectrométrie de masse pour produits instables).

La méthode de détection F.I.D. est peut être trop peu sensible au P.A.N., ou le P.A.N. est en trop faible quantité dans la solution. Il serait possible d'éliminer cet effet de matrice en faisant la synthèse du P.A.N. dans du dodécane (composé lourd, peu volatil). Puis par barbotage d'air dans cette solution, il en sortirait un air chargé en P.A.N. que l'on passerait ensuite en spectrométrie de masse; on éliminerait ainsi l'effet de solvant et augmenterait la concentration en P.A.N. .

24 - ETALONNAGE

Afin d'effectuer cet étalonnage, nous disposons de la solution de synthèse de P.A.N. dans l'hexane.

Dans un premier temps, il nous a fallu doser cette solution. Pour cela, nous avons utilisé la propriété d'hydrolyse du P.A.N. . L'hydrolyse du P.A.N. par KOH permet d'obtenir des nitrites en solution suivant la réaction :



que l'on peut doser par la suite par colorimétrie.

Dans un deuxième temps, nous disposions désormais de solutions de concentration connue de P.A.N. dans l'hexane que nous avons injectées à différentes quantités dans le chromatographe, auxquelles on attribue l'aire proportionnelle correspondante.

Ainsi la méthode de dosage par chromatographie du P.A.N. a été étalonnée.

- Hydrolyse du P.A.N. :

Nous versons dans une ampoule à décanter 1cc de la solution de synthèse avec 5cc d'une solution aqueuse de KOH à 10 %. Nous agitions jusqu'à ce que l'hydrolyse soit complète, à savoir quand il n'y a plus de dégagement d'oxygène. Ensuite, on laisse décanter. Puis la phase aqueuse est récupérée, diluée, et dosée par colorimétrie . La phase organique sert à vérifier que l'hydro-

lyse a été complète en l'injectant dans le chromatographe : il n'y a plus de pic de P.A.N. apparent.

- Dosage des nitrites par colorimétrie :

La méthode que l'on utilisait lors de mon D.E.A. (37) s'est avérée insuffisante par la suite :

Il s'agit d'une méthode colorimétrique, par formation de colorant azoïque (réactif de Griess) (38). La méthode la plus utilisée consiste à former un colorant azoïque rouge avec l'acide sulfanilique et l' α -Naphthylamine (diazotation de l'acide sulfanilique par les ions nitrites puis couplage avec une naphthylamine pour former un complexe rouge).

La couleur s'intensifie avec le temps, il faut donc effectuer la colorimétrie au bout d'un temps donné à déterminer. Elle dépend du pH et de la température : on doit opérer à pH 1,7-3. La mesure doit se faire à 520 nm où on a un maximum d'absorption (coef. d'extinction molaire = 33000 à 520 nm) on peut utiliser des témoins artificiels (ex : NaNO_2).

La méthode permet de doser les traces, mais elle présente quelques inconvénients.

. Réactifs :

- acide sulfanilique 0,6 % dans l'acide HCl 2,4 N (1/5),
- α -Naphthylamine incolore 0,6g, 1ml d'HCl concentré et 100ml d'eau,
- acétate de sodium cristallisé en solution à 25 % (2M).

. Mode opératoire :

A la solution de nitrite, ajouter 1ml d'acide sulfanilique. Attendre 3 à 4 mn. Ajouter 1ml d' α -Naphthylamine, puis 1ml d'acétate. On obtient ainsi un pH 2-2,5. Amener à 50 ml. Attendre 10 mn. Effectuer la colorimétrie à 520 nm.

. Problèmes :

Choix de la concentration de la solution de NO_2^- :

Si la solution de NO_2^- est trop concentrée ($\approx 1\text{g/l}$) on observe une coloration jaune, tandis que pour une solution plus diluée ($\approx 1\text{mg/l}$), on observe la couleur attendue, rose.

Durée de stabilisation du complexe :

Elle est longue, la couleur varie très fortement en fonction du temps et il est difficile de déterminer à quel moment faire la mesure.

La transmission T% évolue linéairement et légèrement en fonction du temps. Pour des concentrations faibles (ex : 0,1 - 0,25 mg/l (figure 23)), nous avons là de bonnes conditions pour la colorimétrie. Par contre, pour des solutions plus concentrées (ex : 0,5 ou 1 mg/l (figure 23)) T% évolue très fortement en fonction du temps, et de plus on observe une précipitation rouge dans la fiole de dilution, ce qui n'est pas idéal pour la colorimétrie; enfin, pour des concentrations beaucoup plus fortes (g/l) la coloration étant jaune, on n'obtient pas le colorant désiré.

La gamme d'étalonnage qui apparaît donc exploitable sera faite avec des solutions de concentration de l'ordre de 0 à 1 mg/l.

Après avoir dilué 10.000 fois la solution de synthèse du P.A.N., pour que celle-ci entre dans cette gamme, on trouve que l'on a synthétisé une solution à 3 g/l de P.A.N. dans l'hexane.

Cette solution nous servira par la suite par dilution, à faire l'étalonnage de la méthode chromatographique.

Il sera possible d'améliorer cette méthode par formation de colorant azoïque avec la diméthyl- α -Naphtylamine, d'après la bibliographie, la coloration est plus intense et stable indéfiniment.

Le réactif est alors préparé de cette façon :

- 1,25 g de diméthyl α -Naphtylamine dans 59 ml d'acide acétique
- 17 N dilué à 250 ml par du méthanol à 95 % .

Le mode opératoire est le même que précédemment .

Nous avons voulu nous assurer cette fois-ci de l'aspect non évolutif de la coloration, pour un coloré donné comme tel :

[NO ₂ ⁻] en mg/l			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
T%	à	t = 0	99,0	92,5	91,0	85,5	81,0	78,0
		t = 5 min	99,0	92,0	90,0	83,0	79,0	76,0
		t = 10 min	99,0	91,0	88,5	81,0	76,0	71,0
		t = 20 min	99,0	89,0	87,0	78,0	72,5	67,0
		t = 30 min	99,0	87,0	84,5	75,0	68,0	62,0
		t = 45 min	98,0	85,0	82,0	71,5	65,0	57,5

L'évolution est d'autant plus marquée que la concentration en NO_2^- augmente.

Il semble donc que la coloration de la solution évolue au cours du temps, bien qu'elle soit donnée comme stable dans le temps.

La méthode n'est donc pas fiable non plus.

Aussi nous avons opté pour une méthode plus fiable : la méthode au réactif de Zambelli (39) pour laquelle la coloration est stable :

. Principe :

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique en présence d'ion ammonium et de phénol, forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

. Réactifs :

- Ammoniaque pure ($d = 0,925$)

- Réactif de Zambelli :

. Acide chlorhydrique pur ($d = 1,19$)	260	ml
. Acide sulfanilique	5,0	g
. Phénol cristallisé	7,5	g
. Chlorure d'ammonium	135,0	g
. Eau distillée	625	ml

. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est établie à partir de solutions aqueuses de NO_2^- , dans la gamme de 0 à 1 mg/l. La solution étalon se conserve si l'on prend la précaution d'y ajouter du chloroforme.

. Mode opératoire :

Prélever 50 ml à analyser, ajouter 2 ml de réactif de Zambelli. Agiter et laisser au repos 10 minutes. Ajouter ensuite 2 ml d'ammoniaque pure; effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm.

C'est finalement cette méthode que nous avons choisie, pour la suite de nos opérations. Pour la bonne stabilité du colorant au cours du temps et une bonne reproductibilité.

- Dosage de la solution de NO_2^- provenant de l'hydrolyse

La solution de synthèse a pour concentration environ 2,2 g/l de P.A.N., mais celle-ci diminue dans le temps ce qui est probablement dû aux nombreuses manipulations et à sa dégradation à la température ambiante (courbe de la figure 24).

Il est donc nécessaire de doser cette solution peu de temps avant son utilisation lors de l'étalonnage de la méthode chromatographique.

- Etablissement de la courbe d'étalonnage chromatographique

Cette courbe est tracée à partir de la solution de synthèse diluée 1.000 fois dans l'hexane afin de se rapprocher des quantités présentes dans l'atmosphère. Quant à la dégradation du P.A.N., nous avons pris beaucoup de précautions, à savoir maintenir la solution diluée dans un bain à 0°C et l'entourer de papier d'aluminium opaque tout au long des injections. Des volumes entre 0 et 1 µl ont été injectés. Quelques exemples sont présentés (figure 25). On peut ainsi tracer la courbe donnant l'aire du pic obtenu sur le chromatogramme à l'aide de l'intégrateur CR3A SHIMADZU en fonction de la quantité en volume ou en nombre de moles de P.A.N. injecté. C'est une droite (figure 26) dont la pente nous permet d'atteindre le facteur de réponse F en µV.s.mol⁻¹ qui nous permettra de relier aisément l'aire obtenue et le nombre de mole de P.A.N. injecté, ou encore la concentration en ppb :

Aire = f (quantité de P.A.N. injectée en µl)

$$F = \frac{P \times 121 \times 4}{C \cdot 10^{-9}} \text{ en } \mu\text{V.s.mol}^{-1}$$

où P est la pente et C la concentration de la solution de synthèse.

$$X_{\text{mol}} = \frac{\text{Aire}}{F} \times \text{Attenelect.}$$

$$F \text{ moyen} = 4,75 \cdot 10^{16} \times 4$$

$$Y_{\text{PPB}} = \frac{X \cdot 10^{12} \cdot V_M}{V}$$

où V est le volume d'air échantillon injecté en cm³ et V_M le volume molaire

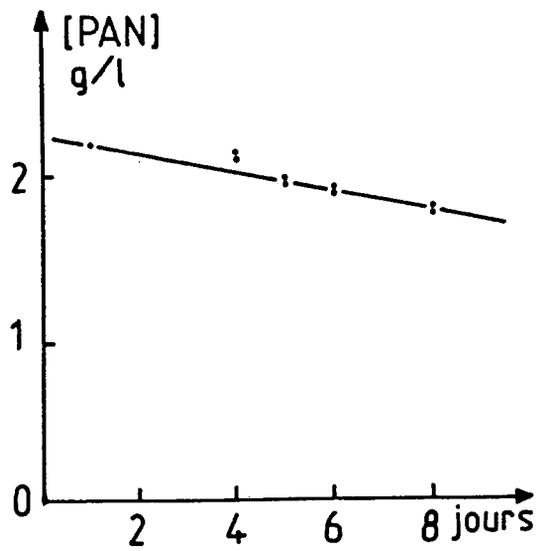


Figure 24 : Décomposition du P.A.N en solution

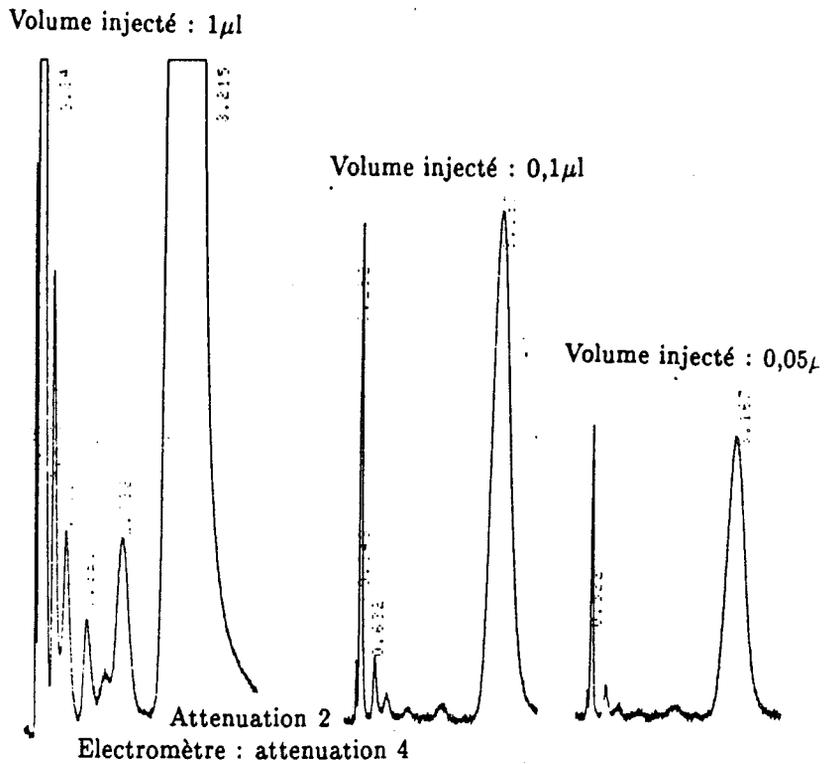


Figure 25 : Réponse en fonction des quantités de P.A.N injectées

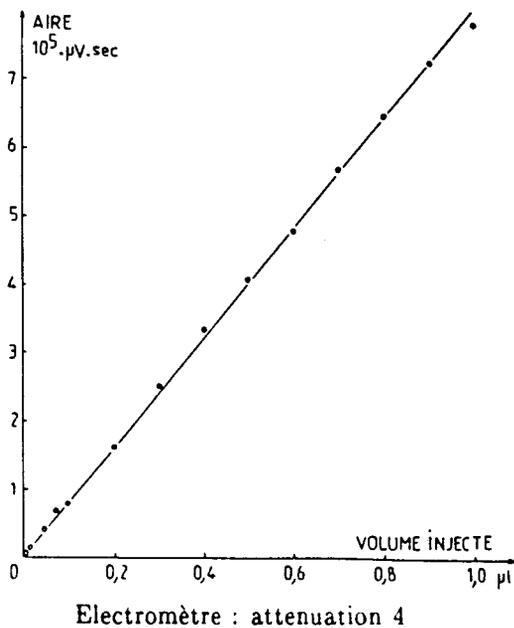


Figure 26 : Aire du pic du P.A.N en fonction de la quantité injectée

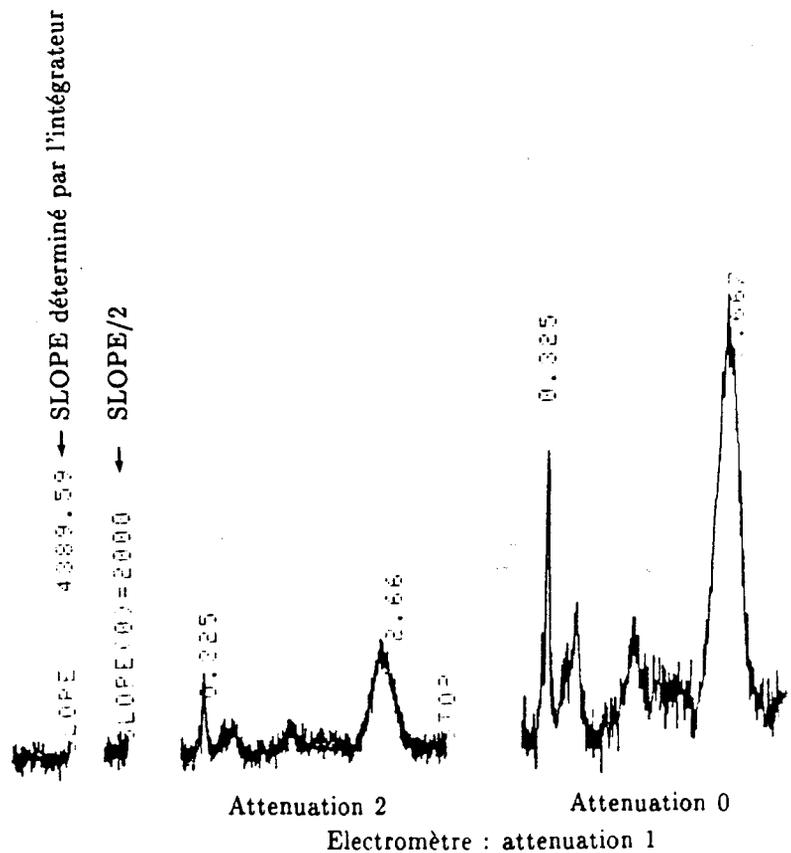


Figure 27 : Cas à la limite de détection

- Limite de détection :

A l'inverse, connaissant l'aire du pic du P.A.N., on peut remonter facilement à sa concentration atmosphérique en ppb. Donc, connaissant l'aire minimum détectable par notre intégrateur (pic de pente suffisamment grande par rapport à la ligne de base, supérieur au bruit de fond de la ligne de base et atténuation suffisamment grande) par l'intermédiaire de notre détecteur que l'on a pu atteindre par expérience et le volume d'échantillonnage à notre disposition, on peut en déduire la limite de détection de notre méthode.

Pour que l'intégrateur puisse détecter un pic, plusieurs paramètres doivent être remplis :

- L'atténuation et la sensibilité de l'électromètre doivent être suffisamment petites, voire minimales,
- La pente du pic doit être suffisamment grande par rapport à la ligne de base,
- Le pic doit être supérieur au bruit de fond de la ligne de base.

A atténuation et sensibilité de l'électromètre minimales, le dernier paramètre sur lequel on peut jouer, est la sensibilité de détection de pic : fonction " SLOPE " de l'intégrateur définie comme suit :

SLOPE	Sensibilité de détection de pics (sensibilité de pente) [70] (unité : $\mu\text{V}/\text{mn}$)	Sensibilité de détection de pics  Un calcul automatique est possible à l'aide de S.TEST.
-------	---	--

- Détection de pics et intégration des aires :

Comme le montre la Figure A, un pic est détecté par son inclinaison (la pente du signal du pic variant dans le temps). Un pic est détecté lorsque la pente du pic est supérieure à une valeur préétablie, la fin du pic est reconnue lorsque la pente est

réduite à une valeur inférieure à la valeur préétablie. Le paramètre établi pour la pente du pic est appelé la sensibilité de détection de pic (SLOPE) et exprime en microvolts/min. Comme le montre la figure A, même si la détection du pic est retardée, l'aire exacte du pic (portion noircie) est obtenue (Figure B).

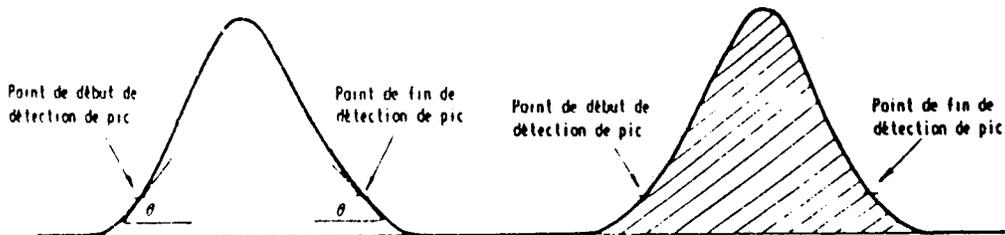


FIGURE A : Détection des pics

FIGURE B : Intégration de surface

L'intégrateur calcule automatiquement la sensibilité de détection de pic à l'aide de la fonction " S.TEST ". Si un pic n'est pas détecté dans ces conditions, le manuel d'utilisation de l'intégrateur conseille d'entrer une valeur de " SLOPE " moitié de celle calculée.

Un de ces cas limites est représenté sur la figure 27 (électromètre : Atten 1, sens 1; Intégrateur : Atten 2). Au delà de ces conditions le bruit de fond est trop important pour que l'intégrateur différencie le pic de la ligne de base, même en jouant sur le paramètre SLOPE de l'intégrateur.

L'aire détectable pour le P.A.N. est de l'ordre de 4.000 $\mu\text{v} \cdot \text{Sec}$, ce qui nous donne une limite de détection de 0,25; 0,1 et 0,05 ppb respectivement pour un volume de seringue à gaz de prélèvement de 2, 5 et 10 cc.

L'utilisation d'une seringue à gaz de 10 cc semble être la limite car pour des volumes injectés supérieurs, le pic de l'air noie dans sa traînée celui du P.A.N. .

25 - EXPERIENCE REELLE

Rappelons que nous voulons doser le P.A.N. d'origine atmosphérique avec tous les problèmes que cela comporte (faible teneur, échantillonnage, etc...). Aussi, avons nous testé cette méthode pour des prélèvements atmosphériques réels.

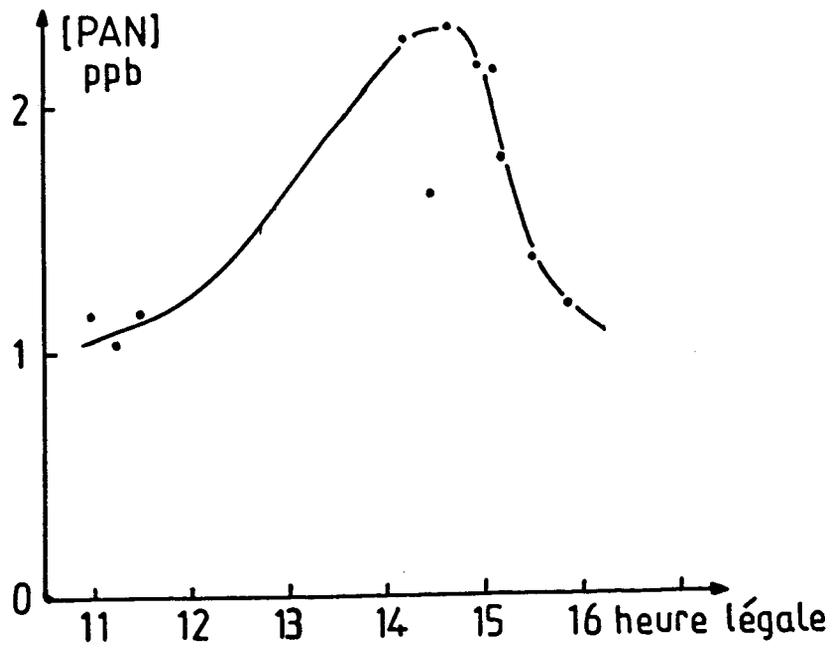


Figure 28 : Concentrations de P.A.N observées sur le terrain

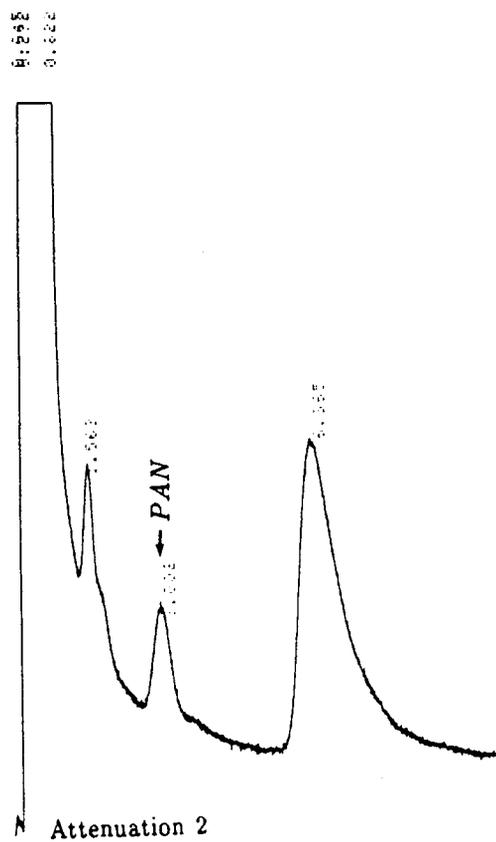


Figure 29 : Chromatogramme d'un prélèvement atmosphérique

Du fait qu'il faut pour la formation du P.A.N. de bonnes conditions de température, d'ensoleillement, c'est la saison estivale qui s'y prête le mieux.

Les prélèvements sont faits par pompage à la seringue à gaz, puis sont injectés directement dans le chromatographe.

Prenons l'exemple du 6 Juillet 1989 (prélèvements faits à LILLE) figure 28. Les prélèvements ont été faits à l'aide d'une seringue de 5cc. Les conditions d'ensoleillement étaient favorables. Les concentrations de P.A.N. mesurées s'étendent de 1 à 2,3 ppb, avec un maximum vers 15H00 (évolution caractéristique d'un polluant photooxydant au cours de la journée, nous aurons l'occasion d'en reparler lors du chapitre III).

La figure 29 représente le chromatogramme correspondant au prélèvement de 14H15 ([PAN] = 2,28 ppb).

A titre de comparaison, la figure 30 représente les concentrations de P.A.N. rencontrées tout au long de la journée et sur plusieurs jours lors de la campagne de mesure Vosges-Alsace, effectuée en collaboration avec d'autres équipes.

Celles-ci ont été déterminées par le L.P.C.E. (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Environnement) de CRETEIL par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) avec détecteur à capture d'électrons, colonne de 60 cm, diamètre intérieur 3 mm, contenant 4,8 % de QF₁ plus 0,2 % de diglycérol sur chromosorb GAW DMC. Les valeurs fournies sont des valeurs instantanées.

Ces concentrations se situent toutes entre 0 et 4 ppb. Elles sont faibles le matin, augmentent dans la journée, pour atteindre un maximum en général en fin d'après-midi.

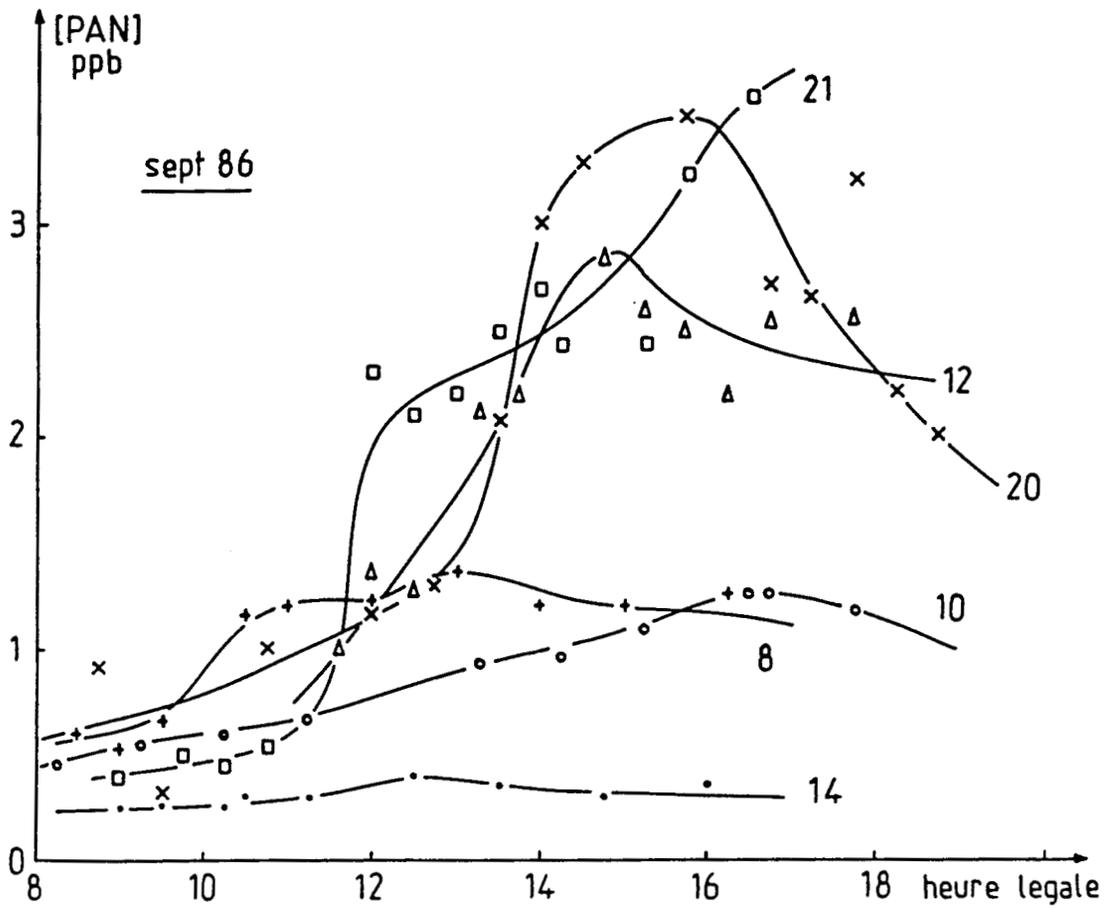


Figure 30 : Profils journaliers du P.A.N lors de la campagne de mesures Vosges - Alsace

REFERENCES

- 1 - Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 1. A qualitative gas chromatography / Mass spectrometry survey.
C.V. HAMPTON, W.R. PIERSON, T.M. HARVEY, W.S. UPDEGROVE and R.S. MARAMO
Envir. Sci. Technol., Vol. 16, n° 5, p. 287-298, 1982.
- 2 - Gas chromatographic method for quantitative determination of C2 to C13 hydrocarbons in roadway vehicles emissions.
F.D. STUMP and D.L. DROPKIN
Anal. Chem., Vol. 57, n° 13, p. 2629-2634, 1985.
- 3 - Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, contrat du Ministère de l'environnement, SRETIE, Rapport juillet 1986.
J.C. DECHAUX, V. ZIMMERMAN, F. CAZIER, P. CODDEVILLE, J.L. HOUDRET, R. GUILLERMO, C. BELIN et M. PAYEN
- 4 - Organics in air; Sampling and identification.
M. KNOEPEL, B. VERSINO, M. SCHLITT, A. PEIL, H. SCHAUENBURG and H. VISSERS
Commission of European Communities, joint research center, ISPRA establishment, Chemistry division, 2100 ISPRA, ITALY.
- 5 - Prélèvement et analyses d'atmosphères à l'émission de polluants ou dans l'environnement.
F. GARDAIS
Journée de travail du CITEPA, Rapport avril 1985.
- 6 - A new adsorbent for trace level organic contaminants.
A. ZLTKIS, L. GHAOUI, S. WEISNER and H. SHANFIELD
Chromatographia, Vol. 20, n° 6, p. 263-270, 1981.
- 7 - Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents.
G. BERTONI, F. BRUNER, A. LIBERTI and C. PERRINO
J. of chromatography, 203, p.263-270, 1981.
- 8 - Preconcentration of atmospheric terpenes on solid sorbents.
M.L. RIBA, E. RANDRIANALIMANANA, J. MATHIEU, L. TORRES and J. NAMIESNIK
Inter. J. Anal. Chem., Vol. 19, p. 133-143, 1985.
- 9 - Certain regularities of volatile organic pollutants in the urban atmosphere.
B.V IOFFE, V.A ISIDOROV, I.G. ZENKEVICH
Envir. Sci. Technol., Vol. 13, n° 7, p. 864-868, 1979.

- 10 - Concentration of terpenes on solid sorbents. A new method for determining the overall efficiency.
M.L. RIBA, E. RANDRIANALIMANANA, L. TORRES and J. MATHIEU
Chromatographia, Vol. 17, n° 9, P. 497-500, 1983.
- 11 - Design of a sampling cartridge for the collection of organic vapors.
G.M. RUSSWURM, J.A. STIKELEATHER, P.M. KILLOUGH and J.G. WINDSOR
Atmos. Envir., Vol. 15, n° 6, P. 929-931, 1981.
- 12 - Validation de la méthode CDM/CIF pour les composés légers en trace dans l'atmosphère.
C. BELIN
Campagne de mesures des composés organiques en trace dans l'air "Région DONON-FRANCE" dans le cadre de l'étude "Photooxydant DEFORPA-DECHAUX".
- 13 - Apparent reaction products desorbed from Tenax used to sample ambient air.
J.F. WALLING, J.E. BUMGARNER, D.J. DRISCOLL, C.M. MORRIS, A.E. RILEY and L.H. WRIGHT
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 1, p. 51-57, 1986.
- 14 - A simple efficient device for determining terpenes present as traces in the atmosphere.
M.L. RIBA, J.P. TATHY, J.M. MATHIEU and L. Torres
Inter. J. Envir. anal. Chem., Vol. 20, p. 255-263, 1985.
- 15 - A method for reducing and evaluating blanks in Tenax air sampling cartridges.
S.M. HUBBARD, G.M. RUSSWURM and S.G. WALBURN
Atmos. Envir., Vol. 15, n° 6, p. 905-908, 1981.
- 16 - Le détecteur à piégeage d'ions de chromatographie en phase gazeuse: technologie et applications.
C. CAMPBELL, S. EVANS, J. WELLBY, P. WATKINS et E. GENIN
Analisis, Vol. 16, n° 1, 1988.
- 17 - Determination of trace level organics in ambient air by high-resolution gas chromatography with simultaneous photoionization and flame ionization detection.
R.D. COX and R.F. EARP
Anal. Chem., Vol. 54, n° 13, p. 2265-2270.
- 18 - The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles.
P.F. NELSON and S.M. QUIGLEY
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 1, p. 79-87, 1984.

- 19 - Measurement of monoterpene hydrocarbons of Niwot Ridge, Colorado.
J.M. ROBERTS, F.C. FEHSENFELD, D.L. ALBRITTON and R.E. SIEVERS
J. of Geophys. Res., Vol. 88, n° C15, p. 10667-10678, 1983.
- 20 - Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse.
J. BUZON, N. GUICHARD, J. LEBBE, A. PREVOT, J.SERPINET et J. TRANCHANT
Editeurs: Masson & Cie, 1968.
- 21 - The mechanism of photochemical smog formation.
K.L. DEMERJIAN, J.A. KERR and J.G. CALVERT
Advances in environmental science and technology, Vol. 4, Wiley-Interscience, 1973.
- 22 - Peroxyacetyl nitrate(P.A.N.) in relation to ozone and some meteorological parameters at Delft in Netherlands.
H. NIEBOER and J. VAN HAM
Atmos. Envir., Vol. 10, P. 115-120, 1976.
- 23 - P.A.N. and oxidant measurement in ambient atmosphere.
W.A. LANNEMAN, J.J. BUFALINI and R.L. SEILA
Envir. Sci. Technol., Vol. 10, n° 4, p. 374-380, 1976.
- 24 - The formation reactions, and properties of peroxyacy nitrates (P.A.Ns) in photochemical air pollution.
E.R. STEPHENS
Advances in environmental science, Ed. PITTS J.N. and METCALF R.L., Wiley-Interscience, p. 119-146, 1969.
- 25 - Analysis of an important air pollutant: peroxyacetyl nitrate.
E.R. STEPHENS and M.A. PRICE
J. of Chemical Education, Vol. 30, n° 5, p. 351-354, 1973.
- 26 - Chemiluminescent reactions of peroxyacetyl nitrate and ozone with triethylamine. Possible atmospheric monitor for peroxyacetyl nitrate.
J.N. PITTS Jr, M. FUHR, J.S. GAFFNEY and J.W. PETERS
Envir. Sci. Technol., Vol. 7, n° 6, p. 550-552, 1973.
- 27 - Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with NOx analyzer.
L.F. JOOS, W.F. LANDOFT and H.LEUENBERGER
Envir. Sci. Technol., Vol. 20, n° 12, p. 1269-1272, 1986.
- 28 - Peroxyacetyl nitrate: comparison of alkaline hydrolysis and chemiluminescence methods.
D. GROSJEAN and J. HARRISON
Envir. Sci. Technol., Vol. 19, n° 8, p. 749-752, 1985.

- 29 - Preparation of peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) and its determination in the atmosphere.
F.J. SANDALLS, S.A. PENKETT and B.M.R. JONES
Environment science & medicinal sciences division, AERE,
MARWELL, 1974.
- 30 - The production of pure peroxyacetyl nitrates.
E.R. STEPHENS, F.R. BURLESON and E.A. CARDIFF
J. of the air Poll. cont. Assoc., Vol. 15, n° 3, p. 87-89,
1965.
- 31 - Synthesis of peroxyacetyl and peroxyaroyl nitrates.
Complexation of peroxyacetyl nitrate with benzene.
T.M. KRAVETZ, S.W. MARTIN and G.D. MENDENHALL
Envir. Sci. Technol., Vol. 14, n° 10, p. 1262-1264, 1980.
- 32 - Nouveau traité de chimie minérale.
P. PASCAL
Vol. XIII, p. 543.
- 33 - Méthode de GREENSPAN, Organic peroxides, Vol. 1, p. 481.
- 34 - Field compatible calibration procedure for peroxyacetyl nitrate.
M.W. HOLDREN and C.W. SPICER
Envir. Sci. Technol., Vol. 18, n° 2, p. 113-116, 1984.
- 35 - An improved spectroscopic study of peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) and its decomposition products.
P.W. BRUCKMANN and H. WILINER
Envir. Sci. Technol., Vol. 17, n° 6, p. 352-357, 1983
- 37 - Dosages des composés organiques de l'atmosphère par chromatographie en phase gazeuse.
F. CAZIER, D.E.A., Lille, 1987.
- 38 - Les méthodes de la chimie analytique.
G. CHARLOT, MASSON & Cie.
- 39 - L'analyse de l'eau.
J. RODIER, Ed. DUNOD, p. 166.

CHAPITRE II

MISE AU POINT d'une METHODE DE MESURE
de l'ACIDE NITRIQUE, des NITRATES PARTICULAIRES
et d'AUTRES ESPECES AZOTEES DANS L'ATMOSPHERE

1- DEFINITION des OBJECTIFS

Le but ultime de cette recherche consiste à mettre au point une méthode d'analyse simultanée et sélective pour diverses espèces azotées dans la troposphère. Initialement, l'espèce visée était l'acide nitrique. Cependant, il est apparu clairement qu'il était impossible de réaliser un travail correct sans se préoccuper d'autres espèces azotées voisines, soit du point de vue de la réactivité, soit du point de vue de l'ordre de grandeur des concentrations atmosphériques.

Les impératifs qu'il nous fallait atteindre concernant les caractéristiques de la méthode sont :

- sa mise en oeuvre facile : l'appareil dans sa forme opérationnelle devrait être presse-bouton, portable, et éventuellement pouvoir être installé dans un camion laboratoire,
- sa sélectivité : cette tâche est rendue difficile par la présence de composés azotés qui sont, soit beaucoup plus abondants (NO , NO_2), soit en quantité de même ordre de grandeur (P.A.N., HNO_2) et aussi à cause de la présence de nitrates particuliers (tels que NH_4NO_3 qui peuvent être en équilibre avec NH_3 et HNO_3 gazeux),
- son seuil de détection : il devra être adapté aux faibles teneurs observables qui sont différentes suivant que l'on se trouve en zone polluée urbaine, industrielle, ou en zone rurale (0,2 ppb en zone rurale, 12 ppb en zone urbaine),
- sa bonne résolution temporelle : ce qui implique probablement un appareil fonctionnant en continu et moyennant sur un faible pas de temps approprié à des mesures sur le terrain.

En effet, tous ces impératifs nous ont été imposés par le fait que nous pourrions être amenés à faire des suivis de trajectoires de polluants en particulier dans le but de fournir des données d'entrée aux modélisateurs.

Par conséquent, nous avons cherché à mettre au point une méthode permettant de doser simultanément, sélectivement au moyen d'une méthode à mise en oeuvre facile (c'est-à-dire sans traitement par des réactifs chimiques divers), avec un seuil de détection approprié et une bonne résolution temporelle, les espèces suivantes :

- l'acide nitrique HNO_3 ,
- les nitrates particuliers NH_4NO_3 ,
- l'acide nitreux HNO_2 ,

- l'ammoniac NH_3 ,
- le P.A.N. (Nitrate de Peroxyacétyle) RCO_3NO_2 ,
- le peroxyde d'azote NO_2 ,
- le monoxyde d'azote NO .

Voyons les techniques proposées dans la littérature.

2 - TECHNIQUES PROPOSEES DANS LA LITTERATURE

Malheureusement, la mesure des espèces telles que HNO_3 , NH_3 , HNO_2 et nitrates particulaires à des niveaux de l'ordre du ppb (et moins) et dans des mélanges aussi complexes que ceux de polluants primaires et secondaires de l'atmosphère n'est pas encore du domaine de la routine. A titre d'exemple, cela fait près d'une dizaine d'années que l'on essaie de mettre au point un appareil de mesure pour HNO_3 gazeux. Mais à ce jour, aucune méthode ne donne satisfaction à tous les critères attendus de sensibilité, de commodité, et de prix.

La mesure d' HNO_3 dans l'atmosphère a largement été effectuée au moyen de filtres puis de dénudeurs ou même par des assemblages des deux. Ces techniques entraînent des temps de collecte de plusieurs heures et de nombreuses manipulations. Seules les méthodes de chimiluminescence procédant par différence conviennent le mieux pour mesurer HNO_3 avec un temps de réponse et une sensibilité (3 ppbv, moins de 5 minutes (1)) nécessaire au niveau de la troposphère et aux mesures sur le terrain. L'utilisation de thermodénudeurs paraît aussi satisfaisante. Cependant, les seules méthodes qui sont libres de toutes interférences dans le dosage d' HNO_3 dans un mélange complexe de polluants ou qui permettent de mesurer sans ambiguïté HNO_2 , sont les méthodes spectroscopiques, en théorie. La sensibilité est bonne si on utilise un long chemin optique et leur haute résolution spectrale permet l'identification sans équivoque des espèces atmosphériques et donc rendent les interférences improbables.

Voici quelques exemples de leurs possibilités :

Avec un spectromètre infrarouge à transformateur de Fourier (FT-IR) qui opère avec un chemin optique de 1150 m et une résolution spectrale de $0,125 \text{ cm}^{-1}$, on obtient des limites de détection de 160 nmol.m^{-3} pour HNO_3 et 60 nmol.m^{-3} pour NH_3 (soit 4 et 1,5 ppb respectivement) (2). Pour Doyle et Coll (3), elles sont de 4 ppb pour NH_3 , 6 ppb pour HNO_3 (ce qui reste bien souvent encore supérieur aux niveaux ambiants) avec un temps d'intégration inférieur à 6 minutes.

La spectroscopie d'absorption à diode laser accordable (TDLAS) est plus performante : elle permet de faire des mesures en

temps réel avec des temps de résolution de 5 minutes au moins, et des limites de détection en dessous du ppb (0,3 à 0,5 ppbv pour HNO_3) (4) (1) (5) (0,15 ppbv pour NO_2) (6).

La mesure des autres espèces HONO , NO_2 et NO_3 radical est effectuée à l'aide d'un spectromètre optique différentiel d'absorption (UV-visible) opérant avec un chemin optique long de 800 m et des limites de détections respectives de 24 ; 160 et 0,8 nmol.m^{-3} (0,6 ; 4 et 0,02 ppb) (1; 4 et 0,008 ppb d'après Pitts et Coll (7)) pour HONO , NO_2 et NO_3 respectivement (2). Harris et Coll (8) affirment que pour HNO_2 (grâce à la bande à 354,1 nm), le minimum de densité optique détectable avec un chemin optique d'un kilomètre, correspond à 0,2 ppb.

Mais ces méthodes optiques sont coûteuses et difficilement transportables et de mise en oeuvre complexe. Aussi elles servent généralement de référence pour vérifier la validité des autres méthodes notamment à l'occasion des intercomparaisons qui ont déjà eu lieu (9) (10) (11) (Figures 1 et 2).

Quant à nous, nous avons examiné plus en détail ces méthodes :

- les filtres,
- les dénudeurs,
- les thermodénudeurs,
- la chimiluminescence.

Moins coûteuses, moins exigeantes, plus faciles à mettre en oeuvre, elles semblent plus attrayantes pour les mesures sur le terrain même si les problèmes d'interférences sont importants. Ils peuvent être en partie résolus par la complémentarité des méthodes.

21 - Les Filtres

Les méthodes les plus faciles à mettre en oeuvre pour analyser des échantillons d'air sont celles utilisant des filtres en séries : un pré-filtre pour collecter les aérosols suivi d'un filtre spécialement préparé pour retenir les polluants gazeux sélectivement. Mais dans beaucoup de cas, ces méthodes peuvent entraîner des modifications de l'échantillon pendant la collecte. De plus, elles nécessitent par la suite de nombreuses manipulations (lavages, colorimétrie, sans compter des temps de collecte de plusieurs heures (3 h à 30 l/min : limite de détection 0,2 ppb pour HNO_3 (5))).

En général, le pré-filtre est en téflon pour retenir les particules. La taille des pores utilisées est de 0,5 à 1 μm , l'efficacité est supérieure à 99,9 % (12) (13). Parfois, le quartz est utilisé (14).

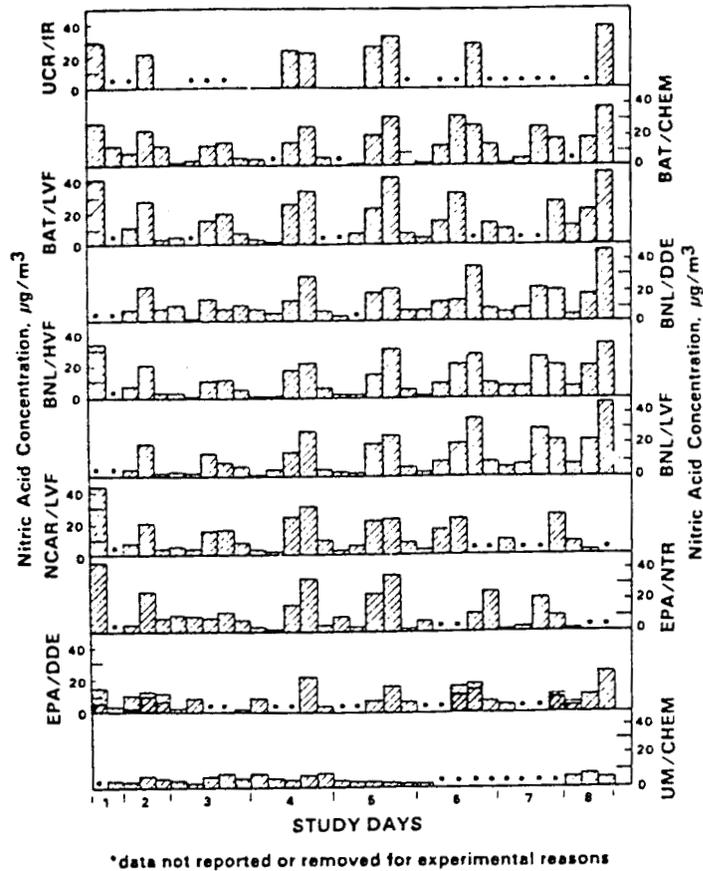
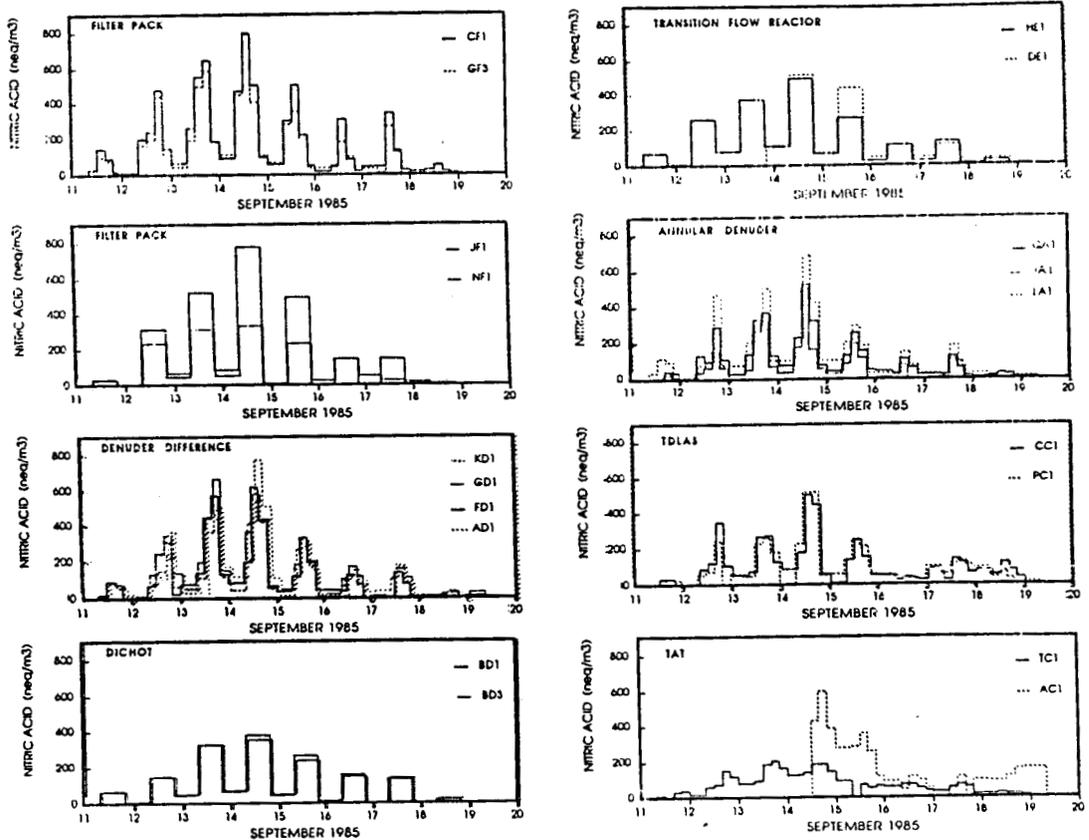


Figure 1 : Intercomparaison des méthodes de mesure de l'acide nitrique (Spicer et coll. 1982)



Time series plots of nitric acid data from filter packs and denuder difference samplers for 10- and 12-h sampling, and for 4- and 6-h sampling.

Time series plots for nitric acid data from transition flow reactors, annular denuders, tunable diode laser spectrometers, and tungstic acid technique systems.

Figure 2 : Comparaison des méthodes de mesure de l'acide nitrique sur le terrain (Hering et coll. 1988)

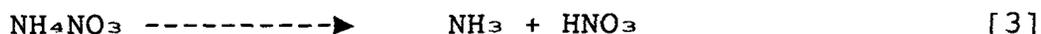
Pour collecter l'acide nitrique, il existe aussi plusieurs possibilités : Forrest et Coll (14) utilisent des filtres en cellulose (Whatman 41) imprégnés de NaCl avec une efficacité de 95 % environ. Huebert et Lazrus (15, 16) se servent de filtres imprégnés d'hydroxyde de tétrabutyl ammonium tandis que Appel et Coll (17, 18) utilisent des filtres en nylon dans le même but.

Si ces méthodes donnent une valeur correcte des nitrates totaux, la valeur des particules a tendance à être donnée par défaut tandis que celle des gaz est donnée par excès par rapport à la réalité, à cause des interactions entre les deux phases pendant la prise d'échantillon.

En effet, Forrest et Coll (14), Anlauf et Coll (19) rappellent que les points suivants sont à considérer :

- des erreurs dans la valeur des nitrates peuvent résulter des absorptions de NO₂ et HNO₃ par le pré-filtre s'il est en fibre de verre, ce qui n'est pas le cas avec du quartz ou du Téflon (plus inerte),
- HNO₃ peut être retenu sur le pré-filtre s'il réagit avec des particules collectées ou s'il s'adsorbe sur elles,
- les nitrates particulaires collectés peuvent réagir sur le filtre avec d'éventuels acides forts présents dans l'échantillon, et alors rejeter de l'HNO₃ gazeux,
- il peut y avoir dissociation de NH₄NO₃ collecté sur le filtre pour donner NH₃ et HNO₃ gazeux (20). Tous ces artefacts ont été étudiés largement par Appel et Coll (21, 22, 23).

Plus précisément, une valeur excessive des nitrates particulaires peut être causée par la réaction de HNO₃ avec des particules basiques ou du NaCl collecté sur le pré-filtre en Téflon (14), par contre, une valeur par défaut peut être causée par les réactions [1],[2] et [3] : (21,24).



Les acides forts et NH₄NO₃ qui coexistent dans l'atmosphère réagissent quand ils sont collectés sur le filtre (21) pour relarguer HNO₃ gazeux [1] et [2]. Sous certaines conditions atmosphériques, une quantité importante de NH₄NO₃ collecté peut être dissociée en NH₃ et HNO₃ pendant l'échantillonnage. Cet équilibre dépend de la température, du pH et de l'humidité. Il a été étudié au laboratoire par Stelson et Coll (25,26,27) et semble en accord avec la réalité sur le terrain. Forrest et Coll (14) affirment que les plus grandes pertes de

NH_4NO_3 ont été remarquées à des humidités relatives proches de 60 % alors qu'à 100 % r.h., rien n'est perdu. Dans la même optique, Appel et Coll (17) ont observé une perte de nitrates proche de 50 % à des températures ambiantes de l'ordre de 29-35°C avec une humidité relative d'environ 30 %. Pour Shaw et Coll (28) plus de la moitié des particules est perdue des filtres en nylon. Ces réactions tendent à donner une valeur par excès de HNO_3 collecté sur le filtre qui suit. D'après Spicer et Coll (9) lors d'une intercomparaison, les pertes de nitrate du filtre en téflon donnent des erreurs positives de 10-26 % sur les valeurs d' HNO_3 .

D'après Appel (23), la contribution des réactions [1] et [2] avec les acides forts conduisant à des interférences ne représente qu'une faible fraction par rapport à celles occasionnées par la réaction [3] (perte de NH_4NO_3 par dissociation).

Tang (29) a mesuré les effets de l'humidité relative et du pH sur les concentrations atmosphériques en équilibre de NH_3 dans un système à 25°C : il a montré que la pression partielle de HNO_3 varie lentement avec r.h. et inversement avec le pH.

Cadle et Coll (30) ont mesuré simultanément sur le terrain les concentrations en HNO_3 (filtres nylon-téflon) et NH_3 (filtres imprégnés d'acide oxalique) et ont tenté de relier les mesures de HNO_3 et NH_3 avec la constante d'équilibre de la réaction dans leurs conditions (hauts taux d'humidité, faibles concentrations ou basses températures, en présence de sources locales) : l'état d'équilibre n'est pas atteint. En revanche, pour Tanner (20), Doyle (3) ou même Hildemann (31), l'état d'équilibre semble souvent atteint sur le terrain et est de bon accord avec la théorie.

En plus de cela, Spicer et Schumacker (32) attirent notre attention sur d'autres problèmes d'interférences : cette expérience confirme qu'il n'y a pas de formation de nitrates sur les filtres en téflon propres exposés au P.A.N., NO_2 et HNO_3 . A des concentrations de NO_2 et humidités modérées, on trouve que les filtres nylon retiennent quantitativement HNO_3 avec des interférences négligeables de la part de NO_2 (2 % à 20 % r.h.). Ceci sera confirmé par la suite par C. Perrino et Coll (33). En revanche, à des niveaux plus élevés de NO_2 et à humidité plus forte, on obtient des niveaux de nitrates qui sont plus négligeables. Il nous suggère aussi de réduire le temps d'échantillonnage pour limiter le temps de présence et d'interaction des précurseurs. Ces expériences démontrent aussi que le P.A.N. n'est retenu sur aucun des différents types de filtres utilisés pour cette étude. C'est donc l'acide nitrique qui est l'espèce causant la plus grande source d'erreur par absorption dans la mesure des nitrates particulaires. NO_2 ne le devient seulement qu'en présence de concentrations élevées d'ozone (22) ou de forte humidité (33) et donne alors des nitrates (NO_3^-).

En ce qui concerne la sélectivité, sur tous les filtres étudiés (23), seuls les filtres en téflon (fluoropore) collectent

les nitrates avec des erreurs négligeables dues aux interactions du filtre avec les polluants gazeux étudiés (NO_2 , HNO_3). L'exposition à NO_2 de filtres propres entraîne la formation de quantités négligeables de NO_2^- et NO_3^- (fluoropore < 3 %). Les filtres en téflon ne retiennent que des quantités inférieures à 2 % de l'acide nitrique dans toutes les conditions.

Par contre, le piégeage d' HNO_3 sur des filtres en nylon et filtres en cellulose imprégnés de NaCl (NaCl/Whatman 41) est quantitatif (> 97 %) à des niveaux escomptés dans l'air ambiant.

Sanhueza et Coll (34) découvrirent que l'acide nitreux gazeux dans des gammes de l'ordre du ppb était retenu quantitativement par le nylon de la même manière qu' HNO_3 était retenu. L'étude de C. Perrino (33) tend à aller dans le même sens. Pour eux, l' HNO_2 est retenu sur les filtres en nylon avec une efficacité variant de 25 à 80 % produisant des NO_2^- qui pendant l'échantillonnage sont oxydés en NO_3^- ce qui entraîne des erreurs positives dans la détermination de HNO_3 . De plus, ils ajoutent que NO_2 réagit de façon hétérogène avec l'eau sur les surfaces de nylon suivant la réaction $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> } \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ avec une constante de retenue qui dépend de la concentration en NO_2 , du temps d'échantillonnage et de la surface de nylon exposée. Cependant les interférences dues à NO_2 pour le dosage d' HNO_3 restent négligeables à des débits importants. De même, Larson et Taylor (37) montrèrent que pour un temps de séjour de moins d'une seconde, la dissociation des particules de NH_4NO_3 était négligeable (ce qui est plus le cas des dénudeurs). Donc les causes d'erreurs les plus importantes dans l'utilisation de filtres en série restent occasionnées par les interactions phase gazeuse et particules solides. Les composés gazeux peuvent être retenus sur le pré-filtre par adsorption ou réaction avec les particules collectées, ceci pouvant entraîner une dissociation et volatilisation d'aérosols tels que NH_4NO_3 , NH_4Cl , tout cela parce que les particules sont piégées avant les gaz. Pour résoudre en partie ces problèmes, on a été amené par la suite à utiliser des tubes à diffusion (dénudeurs) qui permettent de piéger sélectivement les polluants gazeux avant les particules.

22 - Les dénudeurs

La séparation des polluants gazeux et des particules est obtenue quand un flux laminaire d'air passe dans un tube dont l'intérieur est recouvert d'un adsorbant adéquat : les molécules de gaz diffusent vers les parois et y sont retenues tandis que les particules d'aérosols passent sans être altérées car elles ont un faible coefficient de diffusion. Elles sont ensuite captées sur filtre (36). L'utilisation des dénudeurs améliore la sélectivité entre les gaz et les particules mais n'évite pas tous les problèmes d'interférences. Ils nécessitent l'utilisation de faibles débits (régime laminaire) ce qui entraîne des temps d'échantillonnage longs. L'acide nitrique est généralement piégé par des

dénudeurs avec un revêtement tel que NaF, NaCl ou Na₂CO₃. Ce dernier absorbe tous les gaz acides présents dans l'atmosphère comme HNO₃, HCl, SO₂ mais aussi HNO₂ (37).

Le dénudeur à carbonate de sodium a été largement étudié et utilisé par Ferm et Coll (38) (12 h à 2 l/min, limite de détection 0,01 ppb) : le P.A.N. y est partiellement absorbé puis hydrolysé en nitrites. D'après ces auteurs (39), il semble aussi que de l'acide nitreux y soit formé par des réactions hétérogènes entre NO et NO₂ sur les parois.

De plus, les dénudeurs doivent être lavés, après échantillonnage, à l'eau distillée. L'HNO₂ se retrouve sous la forme de nitrites qui sont dosés par des méthodes colorimétriques (Griess Saltzman) tandis que l'HNO₃ donne des nitrates qui sont dosés par chromatographie ionique après maintes manipulations (39, 40).

Ces dénudeurs ont été utilisés par de nombreux autres auteurs : Tanner et Forrest (41) estiment les pertes de particules par diffusion ou par impact (turbulences) à l'intérieur des dénudeurs pour des aérosols de 0,3 à 0,6 µm entre 0,2 et 2,2 %, et entre 4-5 % pour des particules de 1 à 2 µm. Ils ajoutent que le piégeage d'HNO₃ par les dénudeurs perturbe l'équilibre :



ce qui entraîne une vaporisation de NH₄NO₃ et absorption de l'acide formé sur les parois; toutefois, ceci reste négligeable si on s'arrange pour obtenir un faible temps de séjour des particules dans le dénudeur.

Notons que NaCl semble être l'absorbant le plus sélectif pour HNO₃ (42). Citons également l'utilisation de dénudeur en nylon par Durham et Coll (49, 44, 45, 46) pour piéger HNO₃. Cependant, l'interférence par NO₂ est plus importante du fait de la grande surface de nylon utile (33).

Ces dénudeurs existent aussi pour capter des bases. Par exemple, en utilisant un dénudeur dont les parois sont recouvertes d'une fine couche d'acide oxalique, Lewin et Coll (47) piégent NH₃.

Enfin, les dénudeurs ont fait l'objet d'amélioration quant à leur conception : une équipe italienne (48) a lancé les dénudeurs annulaires. Ils sont constitués de deux tubes concentriques dont la surface interne du tube, de plus grand diamètre, et la surface externe du tube, de plus petit diamètre, sont recouvertes de l'adsorbant. L'air échantillonné est alors contraint de passer au travers de cet espace annulaire. Cela revient à augmenter la surface de contact gaz-adsorbant. Grâce à cette géométrie annulaire (figure 3), basée sur des critères théoriques, on améliore considérablement l'efficacité de piégeage

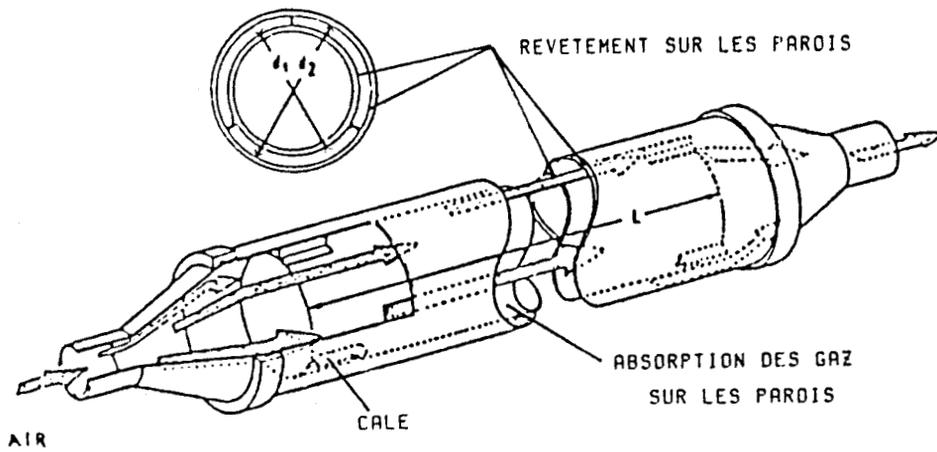


Figure 3 : Structure d'un dénudeur annulaire

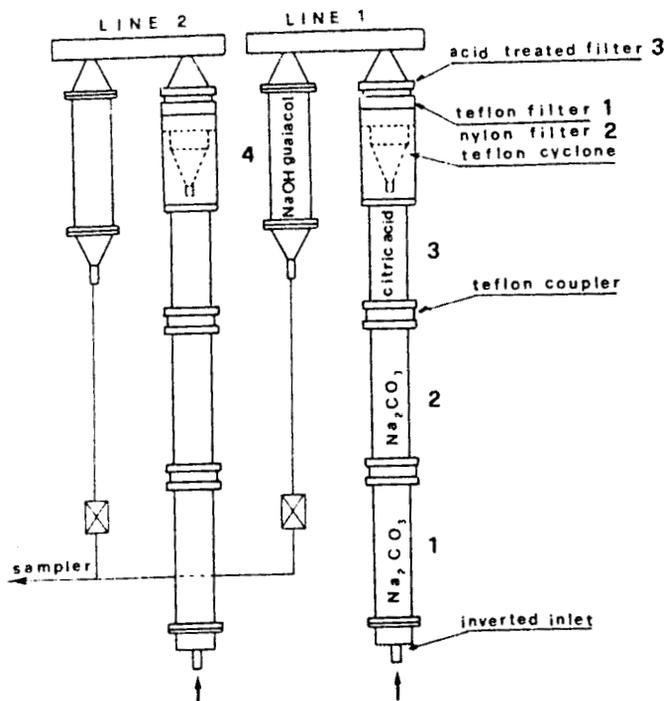


Figure 4 : Système de piègeage des gaz acides, de l'ammoniac et des aérosols correspondants

et sa capacité à absorber, par rapport au dénudeur cylindrique classique; Elle permet aussi l'utilisation de plus grands débits.

Cette même équipe a ensuite beaucoup travaillé avec ces dénudeurs annulaires et contribué à éliminer certaines interférences (42,49). Leur train d'échantillonnage est constitué de plusieurs dénudeurs et filtres en série (figure 4). Ce montage permet de piéger simultanément plusieurs espèces : il comprend 2 dénudeurs à Na_2CO_3 , le premier piège quantitativement les gaz acides (HCl , SO_2 , HNO_2 , HNO_3 , les acides organiques), le second sert à évaluer les espèces interférentes (NO_2 , P.A.N., particules), et un dénudeur à acide citrique (ou oxalique) (50) pour retenir NH_3 . Ensuite, un cyclone a été placé afin de retenir les particules dont le diamètre est supérieur à $2,5 \mu\text{m}$, suivi de filtres en série (téflon, nylon, filtre imprégné d'acide citrique). Les deux derniers captent respectivement l' HNO_3 et le NH_3 relargué par le NH_4NO_3 déposé sur le filtre téflon. La somme des concentrations des trois filtres donne NH_4^+ , NO_3^- total particulaire. Enfin, un quatrième dénudeur recouvert d'une solution alcaline de guaïacol retient NO_2 (51). HNO_2 et HNO_3 sont piégés sous forme de NO_2^- et NO_3^- respectivement. Pour réduire les artéfacts dus à l'oxydation des NO_2^- en NO_3^- , on ajoute du glycérol à Na_2CO_3 .

Si l'on veut mesurer HNO_3 seul, on peut utiliser deux dénudeurs à NaCl à la place de Na_2CO_3 . NaCl est capable d'absorber sélectivement HNO_3 et de transmettre NH_3 , NO_2 et HNO_2 quantitativement (52).

Interférences de NO_2 , P.A.N. dans la mesure d' HNO_2 :

La mesure d' HNO_2 sur le dénudeur à Na_2CO_3 est affectée par le fait que des nitrites sont aussi originaires d'autres composés gazeux tels que NO_2 et le P.A.N. . Ces interférences peuvent être estimées à l'aide de deux dénudeurs en série. NO_2 est retenu sur cette surface de 0,5 à 2 % et donne des nitrites et des nitrates (53), mais de façon lente. De même, 3 % de P.A.N. se dépose sur les parois du dénudeur et est hydrolysé en nitrite sur la surface alcaline, lentement. Aussi, la quantité de P.A.N. et NO_2 retenue sur les deux dénudeurs est la même, tandis qu' HNO_2 est retenu rapidement et entièrement (99,6 %) sur le premier, et plus rien ne l'est sur le second (< 0,3 %) (figure 5). Grâce à cette grande différence de réactivité sur la couche de carbonate entre HNO_2 , NO_2 et le P.A.N., on peut, par différence entre la quantité de nitrite sur le premier et le second dénudeur, déterminer la concentration d' HNO_2 .

Interférences des particules dans la mesure d' HNO_3 :

Il en va de même du dépôt de particules de NO_3^- sur les parois par impact, diffusion ou turbulence (0-0,3 %) que l'on retrouve tout le long des deux dénudeurs en série et interfère

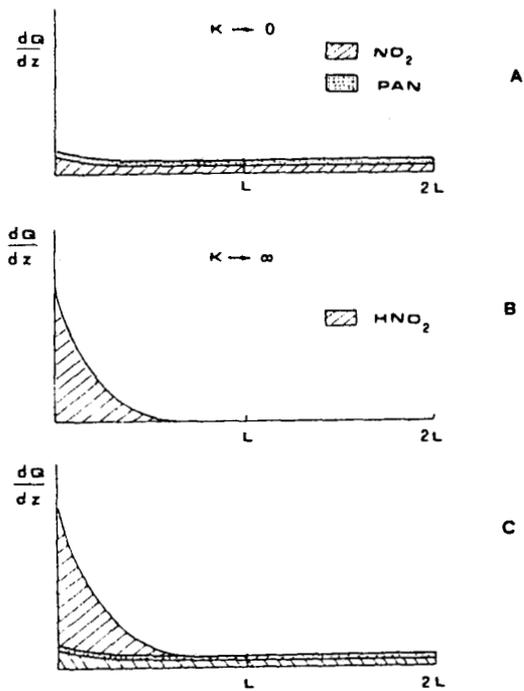


Figure 5 : Répartition de NO_2 , PAN et HNO_2 séparément (A,B) puis dans un mélange (C) le long de deux dénudeurs de longueur L en série. $Q(z)$ est la quantité de nitrite trouvée sur la portion $0 \leq z \leq L$

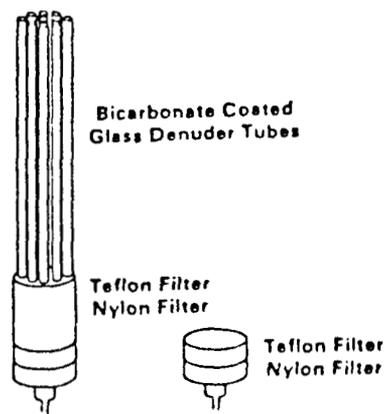


Figure 6 : Mesure par méthode différentielle à l'aide de dénudeurs

avec HNO_3 qui lui est capté quantitativement sur le premier. Par différence, on obtient la seule contribution d' HNO_3 .

Quant à la volatilisation de NH_4NO_3 dans le dénudeur, cet artéfact n'a jamais été observé dans les dénudeurs annulaires où le temps de séjour des particules est très faible ($< 0,2$ s).

K. Stevens et Coll (54) utilisent aussi le dénudeur annulaire à Na_2CO_3 et en arrivent à peu près à des conclusions identiques : il a été trouvé des artéfacts de formation d'ions nitrate et nitrite sur la couche alcaline du dénudeur, représentant environ 5 à 10 % des concentrations d' HNO_3 et d' HNO_2 . La correction de ces artéfacts est faite avec un deuxième dénudeur en série.

Les auteurs Appel et Coll (18), puis Mulawa et Cadle (24) proposent une méthode différentielle utilisant un dénudeur et des filtres : on met en parallèle deux voies (figure 6) comportant en série un filtre téflon et un filtre nylon (voie 1). La voie 2 comporte en plus, plus haut, un dénudeur (NaHCO_3) retenant HNO_3 . On procède alors par différence. Les nitrates, après lavage des filtres, ont été dosés par chromatographie ionique. La voie 1 donne les nitrates totaux TN, tandis que la voie 2 donne les nitrates particulaires PN, ce qui permet d'obtenir HNO_3 gazeux (TN-PN). Cette méthode semble meilleure que la simple méthode à deux filtres, car on élimine en quelque sorte les interférences particules-phase gazeuse (grâce au dénudeur), et on ne prend plus en compte la volatilisation des nitrates particulaires sur les filtres en téflon, puisqu'on retrouve ceux-ci sous forme de nitrates gazeux sur les filtres en nylon (ne modifiant aucunement TN ou PN). Cependant, la résolution temporelle reste de 24 heures.

Shaw et Coll (28) et Forrest et Coll (41) procèdent de la même manière mais avec un dénudeur à MgO qui retient quantitativement HNO_3 et concluent que dans de nombreux cas, plus de la moitié des nitrates particulaires se volatilisent des filtres en téflon.

23 - Les thermodénudeurs

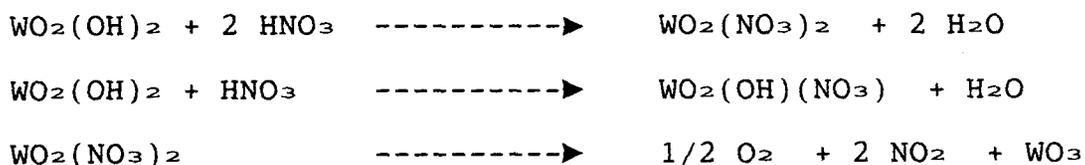
L'utilisation des systèmes de dénudeurs conventionnels est fastidieuse. Après l'échantillonnage, cela nécessite de nombreuses manipulations, d'analyses au laboratoire (lavage, dosage, ...), ensuite il faut les recouvrir à nouveau de l'adsorbant. De plus, l'utilisation de faibles débits entraîne des longues périodes de collecte, des grands pas de temps, ou des méthodes de détection très sensibles. Ces caractéristiques font que ces dénudeurs ne sont pas appropriés pour les études sur le terrain de suivi de trajectoires.

C'est pourquoi certaines équipes (55, 56) se sont orientées vers les thermodénudeurs : le principe de ces thermo-

dénudeurs est basé sur la séparation et l'enrichissement du composé à doser sur le dénudeur à une température donnée, ensuite, après l'échantillonnage, l'espèce collectée est désorbée et convertie par chauffage en un produit que l'on pourra détecter plus facilement.

Si l'on compare avec les dénudeurs classiques, l'avantage est que cela permet d'éliminer le lavage et d'éviter de le recharger entre chaque échantillon. La combinaison d'un dénudeur à grande capacité d'absorption avec un appareil de détection sensible permet de résoudre les problèmes de résolution temporelle, d'améliorer les limites de détection, mais aussi d'automatiser le système (en semi continu).

Ainsi Braman et Coll (56,57,58,59) utilisent un tube creux dont les parois intérieures sont recouvertes d'acide tungstique pour piéger la partie gazeuse. Les surfaces d'acide tungstique (adsorbant amphotère) retiennent NH_3 et HNO_3 par chimisorption avec une efficacité supérieure à 95 % (99 % pour NH_3 (5), 93 à 98 % pour HNO_3 (59)). La désorption (350°C) relargue NH_3 sous forme de NH_3 , et HNO_3 sous forme de NO_2 , qui sont ensuite dosés par un analyseur d'oxydes d'azote à chimiluminescence standard :



ceci avec en général des pas de temps de 30 minutes. Des concentrations de moins de 0,1 ppb peuvent être détectées avec des périodes de collecte de l'ordre de 20 minutes à 1 l/min (58).

Si on veut s'intéresser à NH_3 , on peut le récupérer après la désorption sur un tube de préconcentration (WO_x). Après le signal d' HNO_3 sous forme de NO_2 sur l'analyseur, on chauffe alors NH_3 à haute température, on obtient un signal NO . Pour Anlauf et Coll (5), pour des temps de collecte de 15 à 45 minutes puis 34 minutes d'analyse, les limites de détection sont de $0,05 \text{ ng.l}^{-1}$ pour NH_3 , $0,1 \text{ ng.l}^{-1}$ pour HNO_3 (0,04 ppb).

Roberts et Coll (60) ont utilisé la méthode du dénudeur à acide tungstique de façon différente. La suite des opérations est : absorption chimique sélective de HNO_3 , désorption chimique sous forme de NO , mesure par un analyseur à chimiluminescence. NH_3 est aussi collecté puis désorbé sous forme de NH_3 et NO , mais on peut les séparer de HNO_3 en soumettant le dénudeur à une programmation de température, les deux sources de NO sont alors séparées dans le temps (figure 7).

Interférences : l'efficacité de collection pour divers produits (NO_2 , HCN , P.A.N. , n -propyl)... sur WO_x a été mesurée. Les résultats dans le tableau ci-après :

	Taux d'humidité	Efficacité
HNO ₃	0 - 5 % r.h. quand r.h. >	100 % HNO ₃ absorbé par téflon
NH ₃		100 %
NO ₂	à toute r.h.	< 0,2 %
P.A.N.	à faible r.h. r.h. 18 %	60 % 6 %
nPN	à faible r.h. r.h. 90 %	50 % 0,2 %
HCN	à faible r.h. r.h. 10 % r.h. 90 %	10 % < 0,2 % < 3,0 %

En conclusion, NO₂, P.A.N., nPN et HCN en présence d'eau n'interfèrent pas ou peu dans la mesure d'HNO₃. En revanche la collection de ceux-ci augmente dans des conditions atmosphériques très sèches.

Dans les mesures réelles comprenant l'ensemble des opérations, la résolution temporelle est de 30 minutes. Entre 0 et 200 ng d'HNO₃ captés puis désorbés par le tube à WO_x, la réponse de l'analyseur à chimiluminescence est linéaire pour des essais réalisés à 10 % d'humidité. Si l'humidité relative augmente, la réponse diminue (de 15 % pour 90 % r.h.).

D'ailleurs Heatough et Coll (61) ont montré que l'espèce collectée dans de tels dénudeurs était HNO₃.X(H₂O) où la valeur de X dépend de la concentration d'H₂O atmosphérique. Le coefficient de diffusion de HNO₃ sera donc en fait dépendant de la teneur en vapeur d'eau, donc l'efficacité de collection par le dénudeur aussi. Comme on peut le voir, la technique à acide tungstique (TAT) pour mesurer HNO₃ n'est pas exempte d'interférences (60). L'erreur dans la mesure d'HNO₃ par cette méthode TAT est aussi due en grande partie à la rétention d'HNO₂, NO₂ et NH₄NO₃ par l'acide tungstique (62).

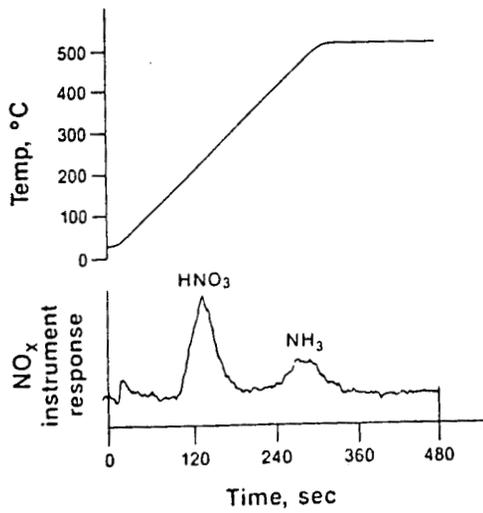


Figure 7 : Profil de désorption d'un échantillon d'air ambiant

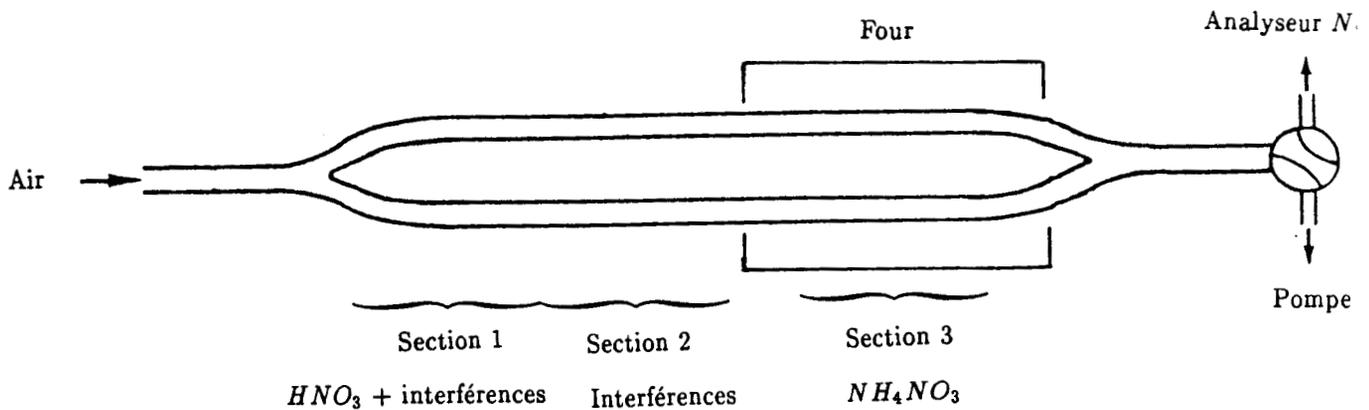
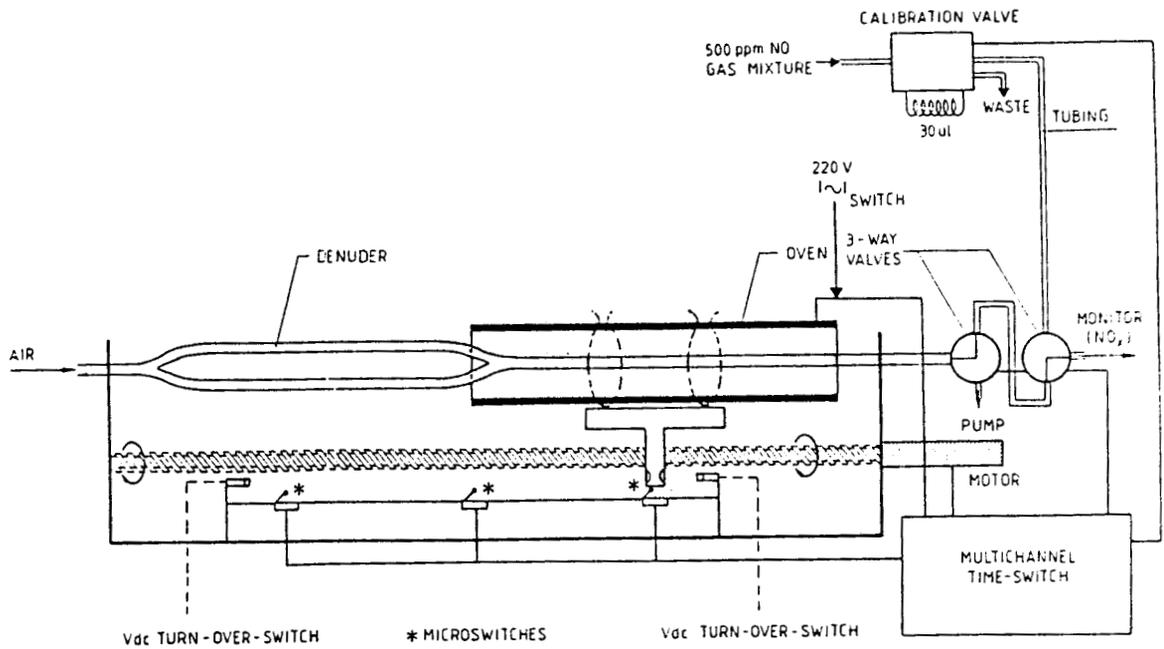


Figure 8 : Appareillage pour la mesure de NH_4NO_3 et HNO_3 à l'aide d'un thermodénudeur

Enfin, voici la méthode originale proposée par une équipe hollandaise (63). Ils utilisent un dénudeur annulaire long de 70 cm dont les parois sont recouvertes de $MgSO_4$, totalement automatisé fonctionnant en semi continu (figure 8). Pendant l'échantillonnage (5 l/min. - voie pompe), la troisième section est chauffée à $150^\circ C$ pour décomposer NH_4NO_3 selon l'équilibre $NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3$ et l' HNO_3 libéré est collecté sur les parois. Les sections 1 et 2 restent à température ambiante, HNO_3 est totalement pré-concentré dans la section 1. Après le temps de piégeage (30 min), la valve est commutée vers l'analyseur d'oxydes d'azote (Thermoélectron Corp). Le four est alors chauffé à $700^\circ C$ et reste autour de la section 3. Le NH_4NO_3 collecté sous forme d' HNO_3 est désorbé sous forme de NO qui donc est détecté au moyen d'un moniteur NO_x . Après 10 minutes le four se déplace de 15 cm et se place autour de la section 2. C'est dans cette section que sont collectées les espèces interférentes, puis donc désorbées sous l'action du four. On obtient un second signal. Enfin, après 5 minutes le four se déplace encore et vient enrober la section 1 pour désorber HNO_3 et les produits interférents, ce qui donne un troisième signal. La concentration en HNO_3 est calculée par différence entre la réponse de l'analyseur à NO_x aux sections 1 et 2.

Cette méthode permet donc de doser HNO_3 et NH_4NO_3 avec un seuil de détection de l'ordre de $0,01 \mu g/m^3$ exprimé en nitrates et des cycles de 50 minutes. Mais elle ne nous donne pas beaucoup de renseignements quant aux espèces interférentes. D'après les auteurs, ce seraient des composés organiques gazeux mais pas NO , NO_2 , P.A.N. et NH_3 .

24 - La Chimiluminescence

Les premiers, à notre connaissance, à avoir eu l'idée d'utiliser un analyseur d'oxydes d'azote commercial pour doser l'acide nitrique sont D.W. Joseph et C.W. Spicer (65) en 1978. Pour cela, ils ont modifié l'appareil (Thermoélectron 14-D) suivant la figure 9. Celui-ci comporte 2 voies avec convertisseur au molybdène à $350-400^\circ C$. La première voie donne un signal $NO_x + HNO_3$. La seconde voie sur laquelle on a inséré un filtre en nylon (qui, d'après les auteurs, capte quantitativement HNO_3 alors que NO , NO_2 passent) donne un signal NO_x . Par différence, on obtient le signal dû à l'acide nitrique. C'est une méthode très attrayante et rapide parce qu'elle est continue. Elle n'est cependant pas parfaite : tout d'abord, on utilise un filtre téflon en série sur les 2 voies avec les désavantages que cela comporte. Ensuite, le P.A.N. qui passe aussi au travers du filtre nylon donne une réponse et donc interfère dans la mesure d' HNO_3 . La rétention de NO_2 sur ce même filtre a déjà été discutée auparavant. Enfin, l'auteur passe sous silence les problèmes posés par HNO_2 .

Dans ce cas, les auteurs observent une réponse quantitative à HNO_3 (r.h. % = 50). A 80 % r.h., il apparaît des

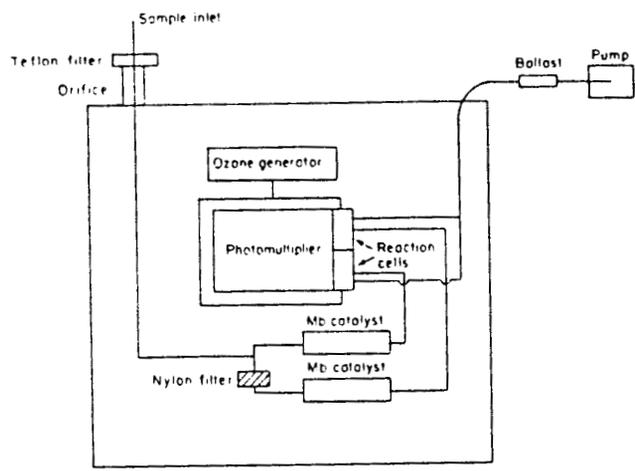


Figure 9 : Schéma d'un appareil à chimiluminescence modifié pour la mesure simultanée NO_x / HNO_3

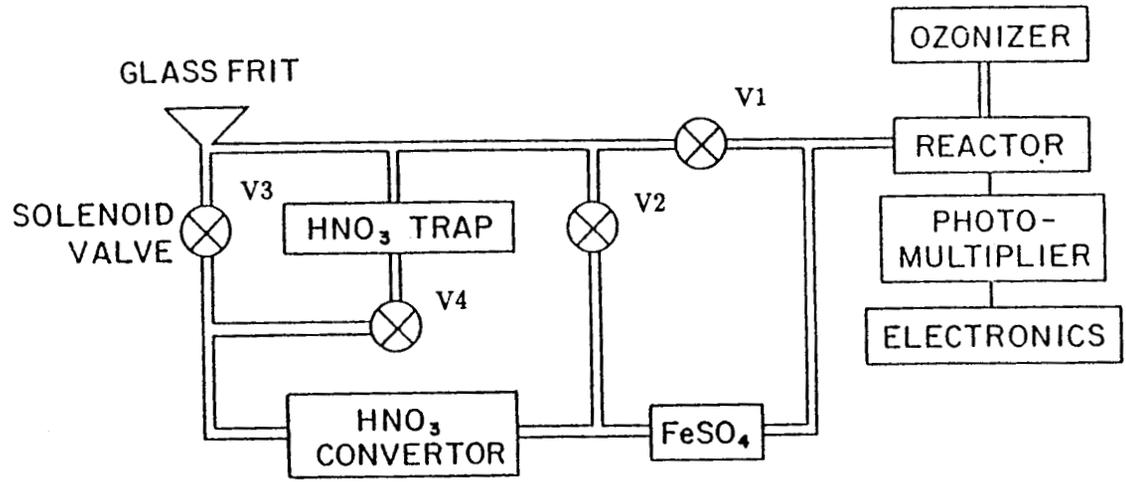


Figure 10 : Instrumentation pour la mesure des NO_x par chimiluminescence

non linéarités attribuées à des effets d'adsorption-désorption sur les lignes de prélèvement.

Par la suite, Kelly et Coll (65,66) ont amélioré la méthode en augmentant le nombre de voies, mais surtout en testant différents types de convertisseurs (figure 10). Quand la vanne V_1 est ouverte, l'air à doser passe directement dans la chambre de réaction où le NO est détecté. En ouvrant V_2 , l'air passe alors sur du $FeSO_4$ où le NO_2 est transformé en NO. Alors le signal donné par la voie 2 correspond à la somme $NO + NO_2$. Sur la voie 3, l'échantillon passe dans un tube en quartz à $350^\circ C$ où HNO_3 est transformé quantitativement en NO_2 . Le $FeSO_4$ complète la conversion en NO alors détecté. le tube en quartz est suffisamment chaud pour transformer aussi le P.A.N. et les nitrates organiques. Cette voie correspond donc aux nitrates totaux ($TN = NO + NO_2 + HNO_3 + P.A.N. + nitrates\ organiques$).

Sur la voie 4 est inséré un piège rempli de fibres de nylon qui retient sélectivement HNO_3 puis suit le chemin de la voie 3. Le signal obtenu correspond alors à $TN - HNO_3$. La différence entre les signaux de la voie 4 et la voie 3 nous donne donc la contribution d' HNO_3 .

Les limites de détection sont données proches de 0,3 ppb. La conversion de NO_2 par $FeSO_4$ est supérieure à 90 %. L'acide nitrique ne donne pas d'interférence dans la mesure de NO_2 bien que $FeSO_4$ absorbe complètement HNO_3 mais ne le transforme pas en NO ou NO_2 . par contre, ils ont montré une interférence du P.A.N. : l'efficacité de réduction du P.A.N. en NO par $FeSO_4$ est de l'ordre de 20 % dans ces conditions. De plus, le four en quartz décompose le P.A.N. en NO_2 en totalité. Par contre, NO_2 n'est transformé qu'à un peu moins de 3 % en NO d'après Spicer et Coll. (67). En plus, HNO_2 est transformé en NO sur $FeSO_4$ avec près de 100 % d'efficacité.

Fehsenfeld et Coll (68,69,70) ont proposé de réduire les composés azotés par CO en présence d'un catalyseur en or : $XNO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$; le NO formé étant ensuite mesuré par chimiluminescence. Les conversions de n-propylnitrate, HNO_3 et NO_2 sont proches de 100 % à $600^\circ C$. La méthode n'est donc pas sélective mais permet d'atteindre la somme XNO_2 . Cette méthode s'applique aussi à NO_3 , N_2O_5 , P.A.N. et nitrates particuliers.

Techniques	Procédure	Limite de détection	Pas de temps	Interférences	Références
Les méthodes Spectroscopiques : Spectroscopie d'absorption à diode laser accordable (TDLAS) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Spectroscopie optique différentielle d'absorption (DOAS) UV-Visible Les filtres en fibres :	Long chemins optiques	0,2 à 0,5 ppb pour HNO ₃ 0,15 ppb pour NO ₂ 4 ppb pour HNO ₂ ; 1,5 ppb pour NH ₃ 6 ppb pour HNO ₃ ; 4 ppb pour NH ₃ 0,2 ppb pour HONO 0,6 ; 4 et 0,02 ppb pour HONO, NO ₂ et NO ₃ respectivement 1 ; 4 et 0,008 ppb pour HONO, NO ₂ et NO ₃ respectivement	Temps de résolution de 5 minutes ou moins temps d'intégration inférieur à 6 minutes	improbables (identification sans équivoque des espèces)	Schliff et coll. (1983, 1986) Bierman et coll. (1988) Doyle et coll. (1979) Harris et coll. (1982)
Trébo-syloes Trébo-filtre imprégné de NaCl (W41/NaCl) Trébo-filtre imprégné d'Hydroxyde de Tétrabutyl Ammonium		0,2 ppb	Temps d'échantillonnage intégré sur 3 h (30 l/min) + analyse	interactions phases gazeuses - phase solide pendant l'échantillonnage HNO ₃ (pylon) toutes espèces retenues sur le revêtement du désueur : HNO ₃ et PAN NO ₂ et HNO ₃ NO ₃ , PAN pour mesure d' HNO ₃ aérosols particuliers pour HNO ₃	Asiaf et coll. (1986) Appel et coll. (1979, 1980) Forrest et coll. (1980) Appel et coll. (1979, 1980) Haebert et Lasrus (1978, 1980)
Les désueurs : désueur à Na ₂ CO ₃ désueur de syloes désueur annulaire à Na ₂ CO ₃ désueur annulaire à NaCl Méthodes différentielles : 2 voies avec filtres en parallèles, avec ou sans désueur (NaHCO ₃ , MgO)	échantillonnage lavage analyse par chromatographie ionique ou par colorimétrie au laboratoire	0,01 ppb	Temps d'échantillonnage 12 h (2 l/min) 24h + analyse	NaCl : adjectif pour HNO ₃ (par impact)	Fern et coll. (1983, 1986) Durham et coll. (1986, 1987) Passanisi et coll. (1986, 87, 88) Appel et coll. (1981) Mulara et Cadde (1983) Shaw et coll. (1982) Forrest et coll. (1982)
Les thermo-désueurs : Les méthodes à acide tangrique (TAT) thermo-désueur à MgSO ₄	préconcentration sur WO ₃ désorption puis décomposition thermique détection à l'aide d'un analyseur NO _x avec ou sans programmation de température piégeage sur désueur au MgSO ₄ désorption thermique analyse par détecteur NO _x analyseur NO _x à chimiluminescence (avec filtre syloes pour HNO ₃) convertisseurs spécifiques et détecteur à chimiluminescence	0,05 µg.l ⁻¹ de NH ₃ 0,1 µg.l ⁻¹ de HNO ₃ (0,04 ppb) 0,01 µg.m ⁻³ de aitrates	En semi continu : 15 à 45 min pour l'échantillonnage + 30 min pour l'analyse 30 min 30 min d'échantillonnage + 20 min pour l'analyse en continu : mesures au temps réel avec un temps de réponse de quelques minutes	espèces retenues sur WO ₃ PAN, NO ₃ , HCN, aPa (air sec) NH ₄ NO ₃ , HNO ₃ , NO ₂ espèces retenues sur MgSO ₄ composés organiques ? tous les oxydes d'azote susceptibles d'être convertis : PAN ou HNO ₃ sur syloes PAN, methyl nitrate, NO ₃ , HCN	Bramas et coll. (1982) Roberts et coll. (1987) Sianias et coll. (1988)
Les méthodes de chimiluminescence :		3 ppt			Spicer et coll. (1978) Kelly et coll. (1980)

Tableau I : Techniques proposées dans la littérature

3 - STRATEGIE

Compte tenu des informations contenues dans la littérature, la méthode qui nous a paru la plus attrayante, suffisamment rapide, sensible (moins de 5 min, 3 ppbv Walega 1984) et peu chère pour être utilisée dans l'étude des suivis de trajectoire de polluants et pour les mesures sur le terrain est la méthode par chimiluminescence qui permet de faire des mesures en continu.

Il a donc été décidé, dans un premier temps, d'utiliser un analyseur commercial à chimiluminescence (AC30M) de la Société Environnement SA, éventuellement modifié, et de tenter de jouer sur les différences de stabilité thermique et thermocatalytique de ces composés azotés pour les doser individuellement à partir d'un mélange de tous ces composés. Cette séparation sera aussi améliorée à l'aide de pièges sélectifs.

La seconde étape consistera à l'extension de la méthode en utilisant un appareil de même principe mais à sensibilité considérablement renforcée (réalisation par le laboratoire de physicochimie de l'environnement Créteil - P. Perros).

Mais auparavant il nous a fallu réaliser des générateurs continus ajustables et calibrés permettant de produire des flux continus à faibles teneurs en phase gazeuse, des espèces qui nous concernent, dans le domaine de 0 à 100 ppb. Ces sources ont été ensuite connectées à l'analyseur AC30M pour tester la réponse de l'appareil à ces composés, en fonction de la température du convertisseur, et autres conditions opératoires. Des modifications ont aussi été apportées. Nous avons examiné la réponse des divers produits azotés suivants : P.A.N., NH_3 , HNO_2 , HNO_3 et nitrates particuliers tels que NH_4NO_3 . Il nous a fallu aussi procéder à un étalonnage absolu de toutes les espèces étudiées.

Le problème du piégeage sélectif précédant l'analyse par chimiluminescence a été complété par l'essai des techniques suivantes : dénudeurs et filtres. Tous les artéfacts possibles devront être étudiés.

Enfin, avant de passer à la deuxième étape, celle-ci exige la construction d'un banc de dilution afin de descendre jusqu'à des taux de l'ordre de 50 ppb, puis 50 ppt, ce qui n'était possible que si on utilise de l'air ultra pur et des conditions plus draconiennes (température stable, contrôle des débits, enceinte thermostatée, ...).

L'étape finale consistera à construire l'appareil dans sa totalité, avec différentes voies, et de l'automatiser à l'aide d'électrovannes et éventuellement d'un système informatique pour le piloter.

4 - REALISATION DE GENERATEURS CONTINUS ET CALIBRES DES DIVERSES ESPECES ETUDIEES

41 - Pour l'acide nitrique

HNO_3 est polaire, hautement réactif, et très sujet à l'absorption, désorption, décomposition, et formation d'artéfacts sur diverses surfaces (17,18), aussi cela rend très difficile de générer, puis de mesurer des concentrations d'acide nitrique à l'état de traces.

Une source d'acide nitrique basée sur la sublimation de l'acide oxalique sur le nitrate de potassium a été récemment utilisée (71), mais la vitesse de sublimation varie largement avec le temps.

Les cellules à diffusion où le gaz diffuse le long d'un tube capillaire pour enrichir le courant d'air sont aussi utilisées pour générer des flux d' HNO_3 (4,54,72), mais ceux-ci sont très sensibles aux changements de température et de pression du flux d'air. Ils donnent également des taux de NO_2 élevés jusqu'à 40 % (23).

Une nouvelle source de calibration de l'acide nitrique gazeux a été développée par Nummemacker et Coll (73); elle est basée sur la conversion de $\text{HCl}(\text{g})$ en HNO_3 sur du $\text{AgNO}_3(\text{s})$. Cependant, la méthode la plus utilisée est le système à perméation dans lequel l'équilibre acide nitrique phase liquide/phase vapeur est maintenu au travers d'une paroi en téflon à une température constante (74,75). L' HNO_3 diffuse au travers du téflon dans un flux contrôlé d'air. Deux possibilités s'offrent à nous :

- soit l'utilisation d'un système à perméation avec une membrane de téflon (76), plus difficile à mettre en oeuvre, et qui dépend beaucoup de la pression,

- soit un système à perméation avec un tube de téflon (54,77). La vitesse de diffusion dépend des propriétés du matériau à traverser, de ses dimensions, et de la température.

Le téflon FEP a été choisi comme matériau (78) car c'est un polymère poreux, inerte, et disponible dans une grande variété de diamètres et d'épaisseurs, et surtout la solubilité mutuelle avec les différents composés étudiés est nulle. De plus, il n'est pas sujet à une détérioration en fonction du temps.

Des impuretés comme NO_2 et l'eau sont toujours présentes dans les systèmes à perméation d'acide nitrique. La présence de NO_2 peut causer systématiquement des erreurs jusqu'à 12 % (60,68,78). Enfin, le piégeage et la mesure d' HNO_3 atmosphérique peuvent être affectés considérablement par le choix du matériau, du circuit de prélèvement et de ses propriétés (79). Nous avons choisi le téflon pour notre montage au laboratoire.

De plus, la chaleur et l'augmentation d'humidité provoquent aussi une absorption plus forte de HNO_3 sur les surfaces en téflon qui demande de longues périodes de stabilisation, même dans des conditions idéales. Ce sont les principaux problèmes auxquels nous avons dû faire face.

a) - Utilisation d'un carburateur

Nos premiers essais au laboratoire ont été effectués à l'aide d'un carburateur. Cette voie n'a pas été retenue mais nous a permis d'apprendre beaucoup de choses pour la suite de nos travaux.

Nous avons réalisé le montage de la figure 11. Le choix du matériau pour la construction de ce montage et des suivants nous a été inspiré par la littérature (79). En effet, d'après différents auteurs les tubes en téflon, en acier inox, ou en cuivre, sont capables de transmettre l' HNO_3 à des faibles concentrations avec seulement de faibles pertes : le téflon et l'acier inox ont été testés à des concentrations de l'ordre de 0,013 ppm et on trouve qu'ils le transmettent à 100 % et 95 % respectivement après 20 minutes d'exposition, alors que d'autres matériaux comme le verre, le polyéthylène, le tygon, ou le caoutchouc absorbent des quantités significatives de HNO_3 . Goldan et Coll (78) préfèrent aussi le téflon (plus inerte) à l'inox et au pyrex. Notre montage sera donc un montage tout téflon. De Santis et Coll (80) sont d'accord aussi quant aux problèmes liés à l'utilisation du cuivre et de l'acier inox. Ils préfèrent aussi l'utilisation de tuyau en téflon ou pyrex quant à la transmission d' HNO_3 , mais insistent sur le fait que les pertes ne sont plus négligeables si l'on utilise par exemple en ligne des porte-filtres ou des cyclones en téflon. L'absorption devient alors importante.

Le principe du carburateur est simple : un cylindre en fibre de verre (les autres matières ne résistant pas à ce milieu corrosif) trempe en partie dans une solution d'acide nitrique, celui-ci s'imbibe totalement d' HNO_3 liquide. L'air zéro entrant dans ce carburateur arrive grâce à un tube plongeant à la surface du liquide, lèche ce liquide sans barbotter, puis remonte le long du papier gorgé d' HNO_3 . L'air en ressort ainsi saturé en HNO_3 vapeur. La concentration du flux gazeux à la sortie dépend donc des dimensions du carburateur, de la concentration de la solution acide et de la température (tension de vapeur). L'expérience nous a amené à prendre de nombreuses précautions :

- la solution d' HNO_3 est préalablement purgée par barbotage à l'azote pour éliminer les oxydes d'azote dissous,
- la température du carburateur a été choisie inférieure à la température ambiante, afin d'éviter une éventuelle recondensation des vapeurs d' HNO_3 dans le circuit,

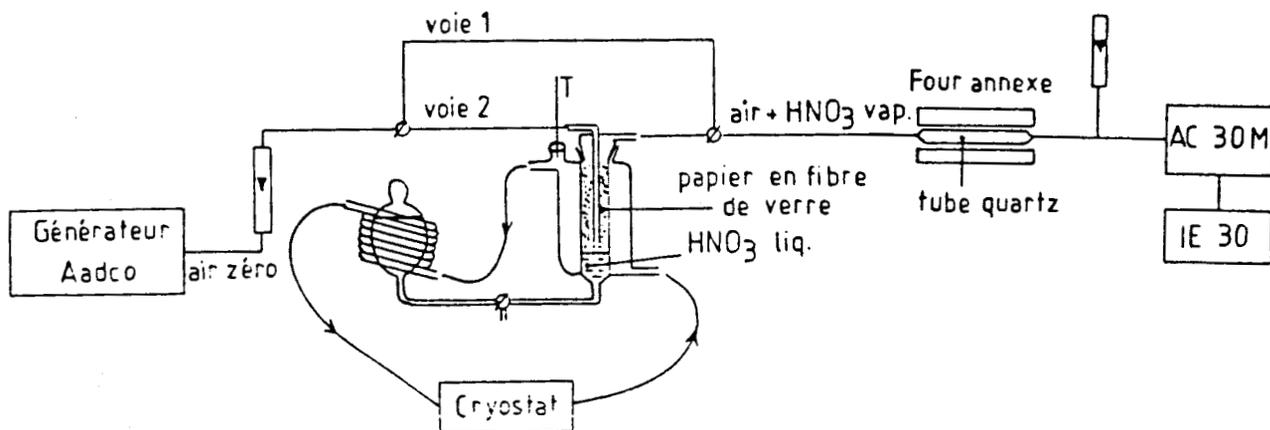


Figure 11 : Génération d'un flux gazeux d'acide nitrique à l'aide d'un carburateur

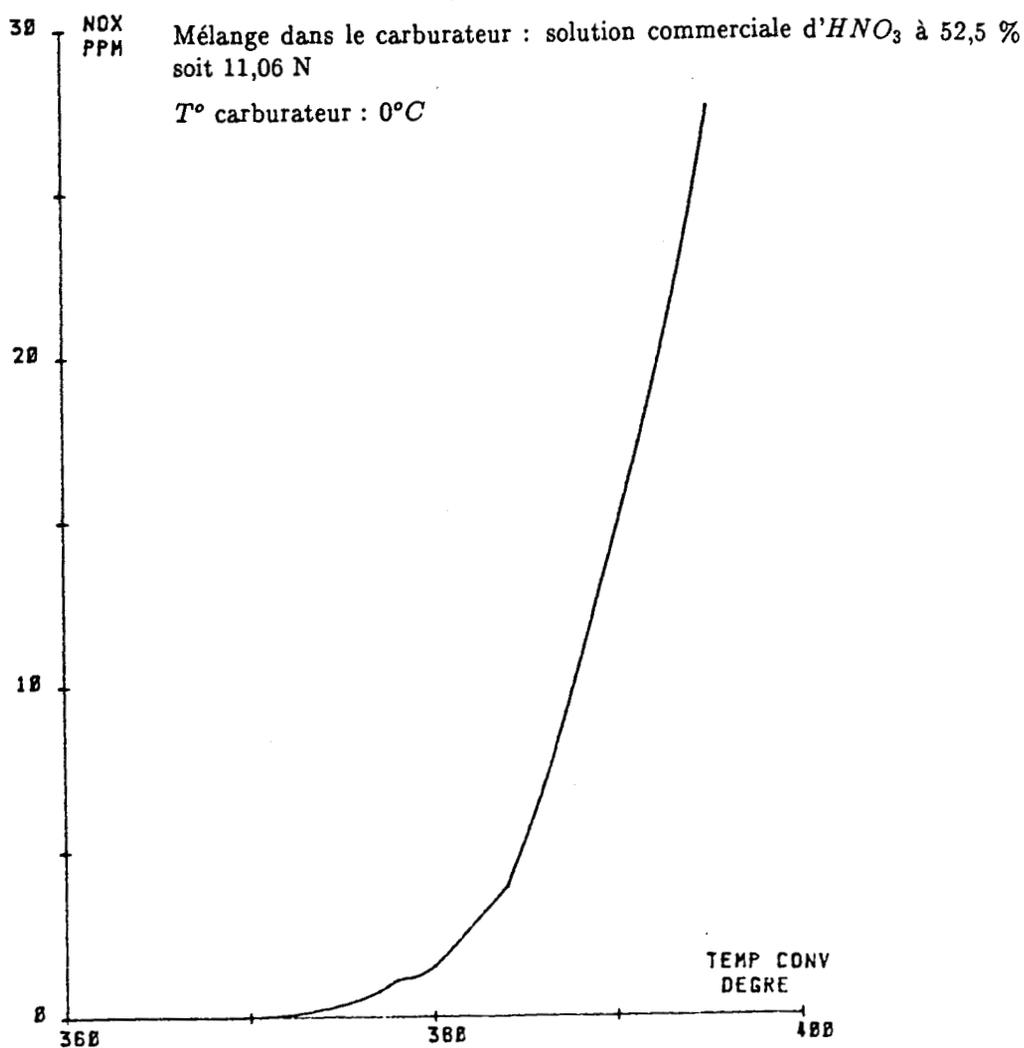


Figure 12 : Signal à la sortie du carburateur en fonction de la température du convertisseur

- le montage est tout en téflon. On a réduit au maximum la longueur de tuyau du circuit, ce qui limite les interactions circuit-gaz au maximum (par exemple l'absorption-désorption d' HNO_3 sur le téflon),

- les conditions de débit nous sont imposées par l'analyseur AC30M utilisé comme suit : le gaz doit arriver à l'appareil sous pression atmosphérique. Il faut donc placer un "T" en amont de l'entrée "échantillon" de l'AC30M et adjoindre un débitmètre sur le circuit d'excès. L'appareil ne doit ni travailler en surpression, ni en dépression,

- beaucoup de précautions doivent être prises aussi quant à la stabilité de température. Aussi avons-nous travaillé à basse température (proche de 0°C) et à l'obscurité (le carburateur et la réserve sont entourés de papier noir),

- la présence de gouttelettes d'eau dans les canalisations entraîne de grandes perturbations dans les mesures et un manque de reproductibilité. Ceci semble être confirmé par Bowermaster et Shaw (79) qui affirment que la chaleur et l'augmentation de l'humidité provoquent une augmentation d'absorption d' HNO_3 sur les surfaces en téflon. Les effets de changement de l'humidité sur la transmission d' HNO_3 ont été testés en faisant passer 0,55 ppm d' HNO_3 à travers 30 cm de tube en téflon à 0 % r.h. . Quant l'humidité passe à 90 % r.h. (20°C), le signal augmente brusquement de 16 %, puis redescend graduellement. Ceci a été interprété par le relargage de l' HNO_3 absorbé sur les surfaces de téflon par l'eau.

Résultats :

Dans un premier essai, nous avons utilisé dans le carburateur une solution d'acide nitrique commerciale à 52,5 % soit 11,08 N. Le signal obtenu sur l'AC30M n'est pas dans sa gamme 0-20 ppm : la concentration du flux d' HNO_3 généré est bien trop grande par rapport à ce que nous rencontrerions dans l'atmosphère. On peut déjà remarquer que la réponse d' HNO_3 est sensible à la température du convertisseur (figure 12).

Nous avons donc ensuite utilisé des solutions diluées de cette solution commerciale. Mais la trop grande présence d'humidité dans le système a entraîné des phénomènes très difficiles à expliquer. Pour pouvoir faire des mesures, on a été amené à mettre un barboteur, rempli d'acide sulfurique concentré (desséchant) en série après le carburateur. Nous avons généré des flux de l'ordre de 0,05 à 0,3 ppm (signal sur l'AC30M, figure 13) mais le barbotage perturbe le signal (figure 14).

Aussi avons-nous directement dilué par de l'acide sulfurique concentré dans le carburateur. A partir de solution de 2,5 % à 5 % en HNO_3 on obtient des flux gazeux de l'ordre de 1,4 à 6 ppm respectivement (figure 15). Le signal a la sortie du

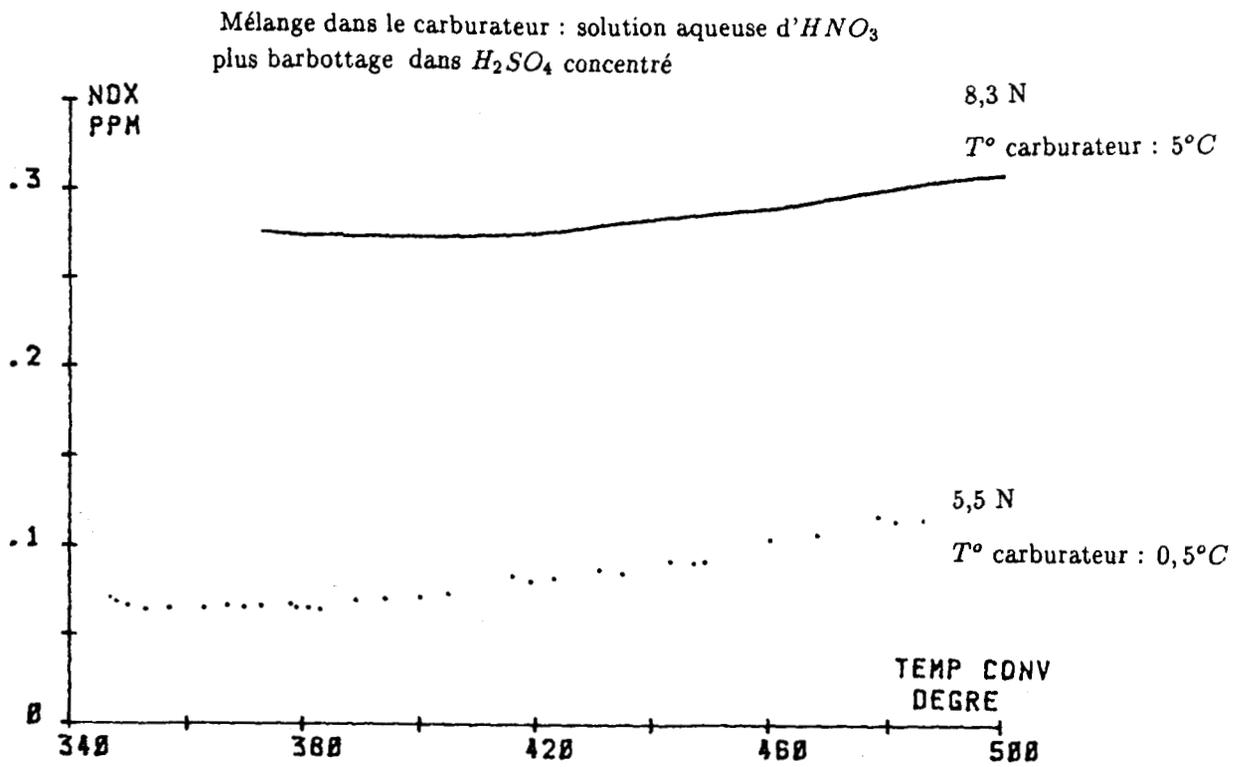


Figure 13 : Signal à la sortie du carburateur en fonction de la température du convertisseur

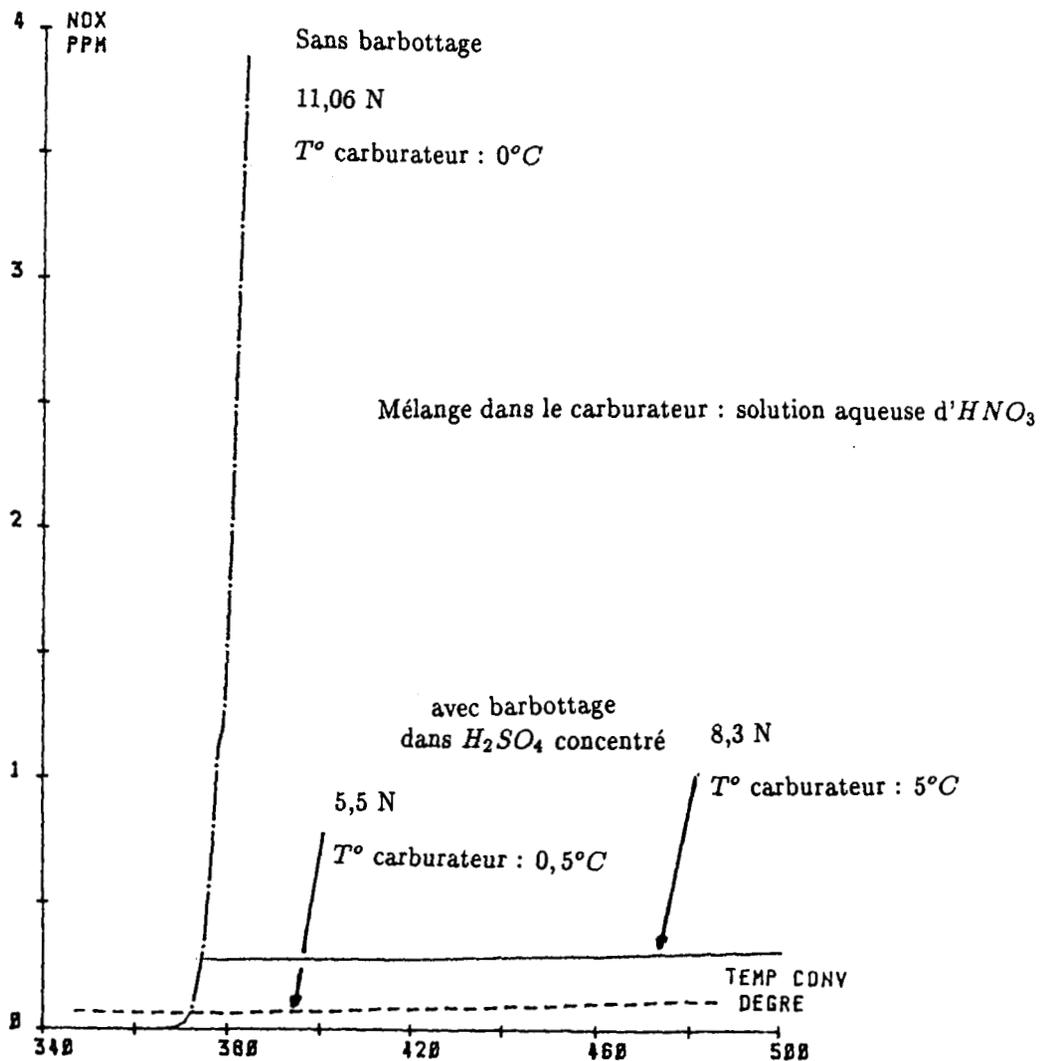


Figure 14 : Influence du barbottage dans H_2SO_4 concentré sur le signal à la sortie du carburateur

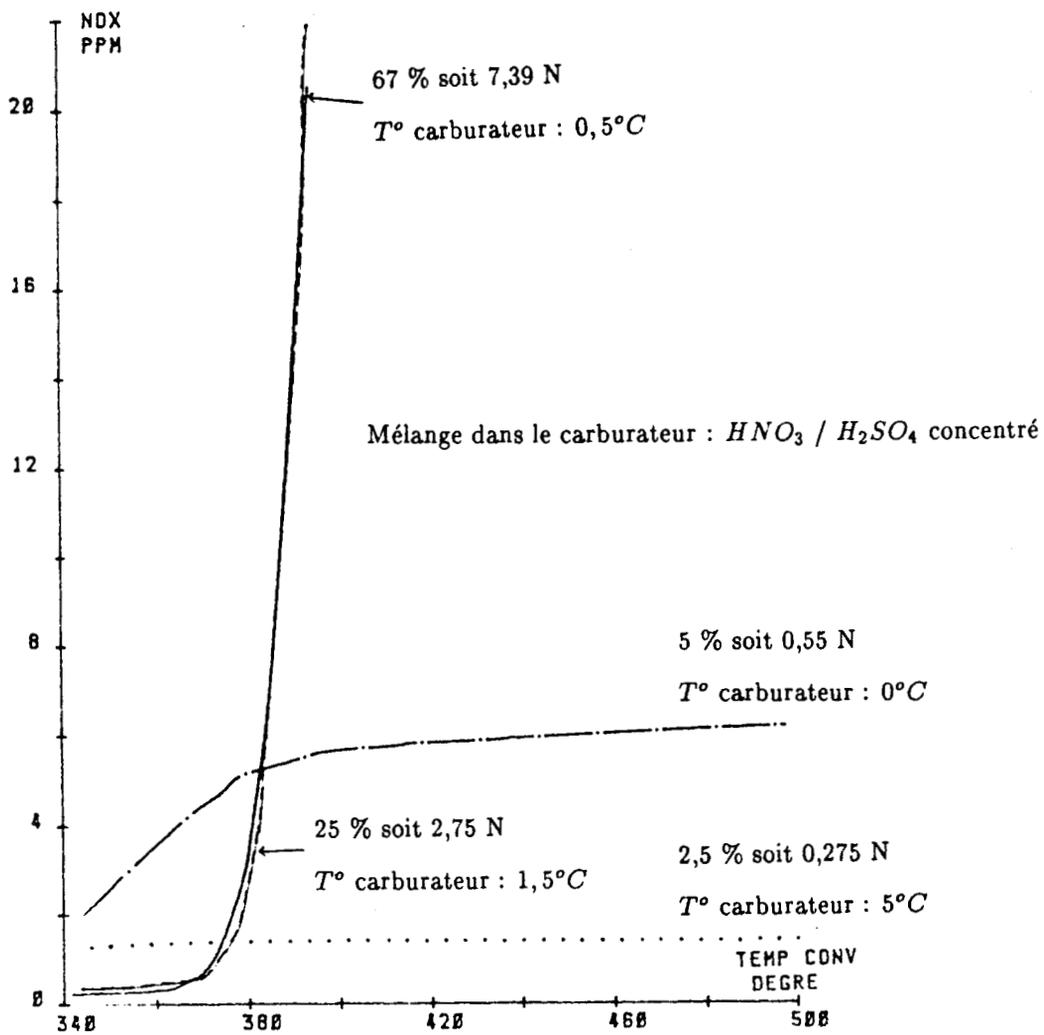


Figure 15 : Signal à la sortie du carburateur en fonction de la concentration de la solution d' HNO_3

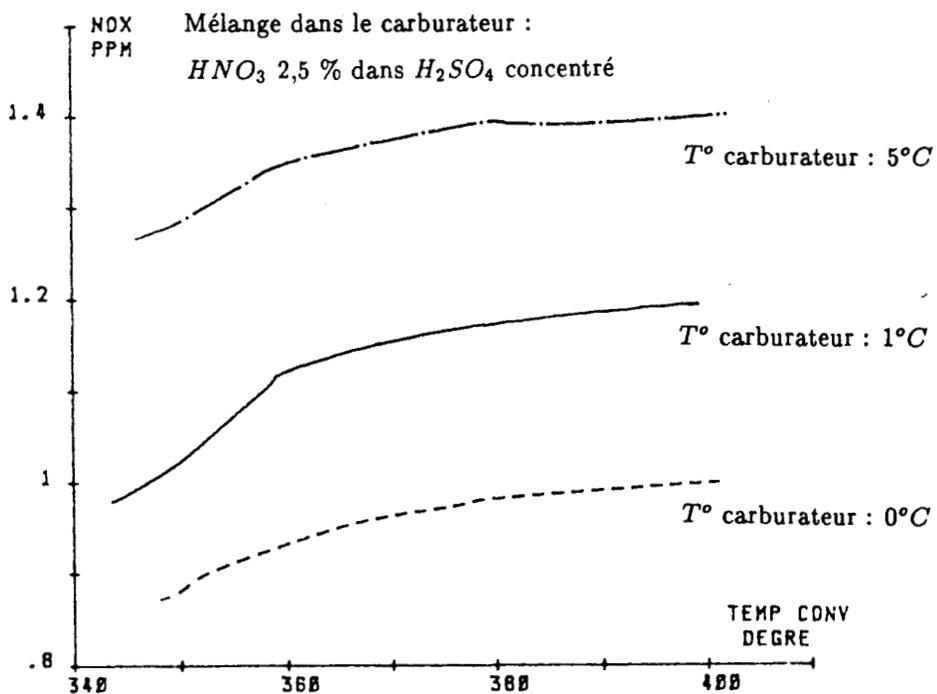


Figure 16 : Signal à la sortie du carburateur en fonction de sa température

carburateur varie aussi avec sa température (cf figure 16). Avec des solutions plus concentrées, on sort de la gamme de l'AC30M (figure 15) mais on ne peut pas obtenir des flux plus faibles en utilisant des solutions plus diluées, car le signal obtenu n'est pas stable en fonction du temps. Le signal décroît en fonction de celui-ci, lentement. En fait, le carburateur ne peut convenir aux faibles concentrations, celles auxquelles nous désirons travailler (100 ppb); il n'y a plus assez d' HNO_3 dans la réserve pour assurer l'équilibre $\text{HNO}_3 \text{ liq}(\text{papier}) \rightleftharpoons \text{phase gazeuse}$. En effet, H_2SO_4 étant peu volatil et produit majoritaire, l'acide nitrique (plus volatil et en faible quantité) est entraîné par l'air et appauvri dans la réserve, ce qui entraîne que la concentration du flux gazeux va décroître dans le temps. En fait, le carburateur ne semble valable que pour les liquides purs ou faiblement dilués.

b) - Utilisation d'un système à perméation

L'utilisation pour la génération d'un flux gazeux d'acide nitrique, d'un système à perméation s'avère meilleure. Sa conception a déjà été décrite (4,77).

Un flux d'air zéro passe dans un tube téflon PFE trempant dans de l'acide nitrique fumant (figure 17). Les molécules d' HNO_3 diffusent à travers le téflon enrichissant ainsi l'air zéro d'acide nitrique gazeux.

On pourra ainsi contrôler la concentration du flux gazeux généré en jouant sur la longueur (épaisseur constante du tube), la température du générateur et le débit de l'air zéro à son entrée.

Signal à la sortie du générateur	
L = 2,0 m	$\text{NO}_2 = 3,000 \text{ ppm}$
L = 0,5 m	$\text{NO}_2 = 0,173 \text{ ppm}$

Débit = 80 l/h - tube PFE $\phi = 1,5-2,5 \text{ mm}$ d'épaisseur

on a pris la précaution de protéger le générateur avec un cache noir, de le thermostatier à basse température afin d'éviter la décomposition de l'acide nitrique à la chaleur et à la lumière. On lui a aussi fait subir au préalable un barbotage à l'azote pour éliminer les oxydes d'azote dissous. Les précautions prises pour le a) restent applicables pour cette méthode. Nous obtenons ainsi un flux d' HNO_3 ajustable, stable et facile à mettre en oeuvre. Toutefois, il reste essentiellement deux problèmes : en effet,

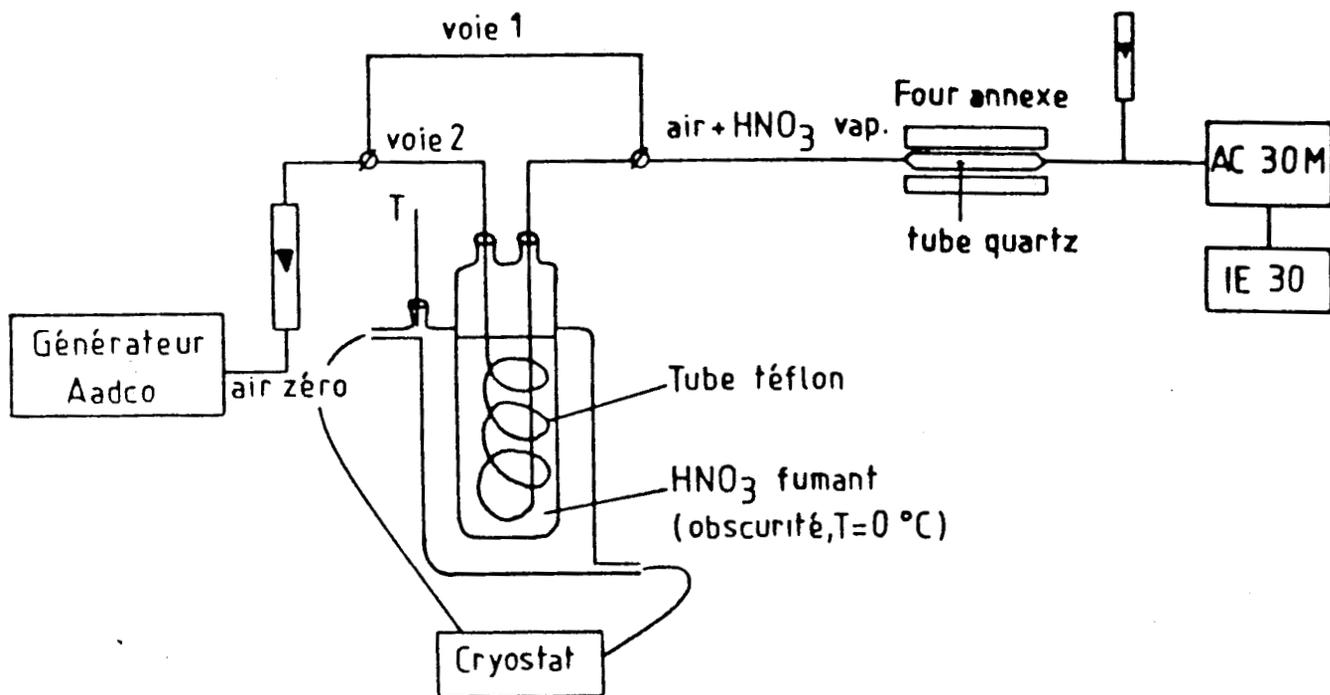


Figure 17 : Génération d'un flux gazeux d'acide nitrique à l'aide d'un système à perméation

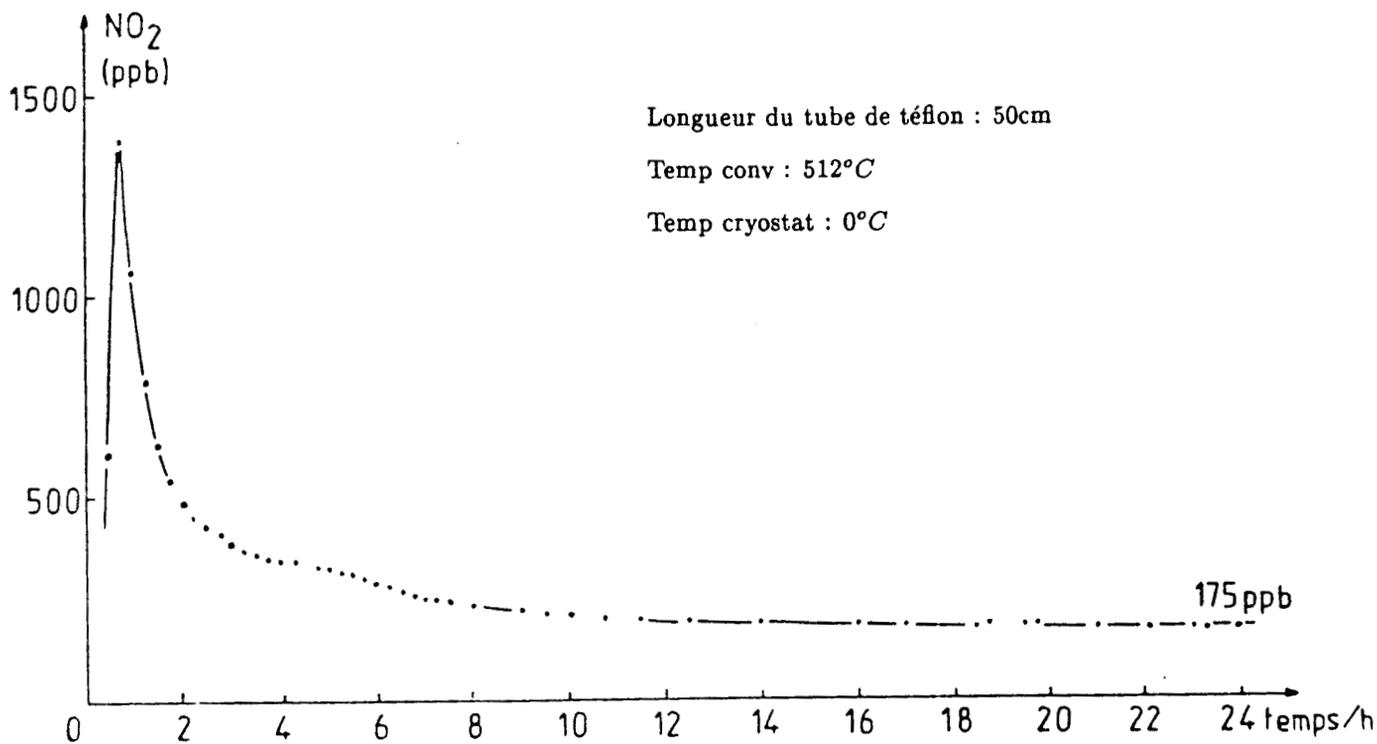


Figure 18 : Stabilisation du signal à la sortie du système à perméation d'acide nitrique (après trois jours d'initiation)

avec de tels tubes à perméation on a aussi un faible pourcentage de NO₂ émis.

La quantité de NO₂ émise par le tube à perméation est déterminée en insérant un filtre en nylon en série entre la source d'HNO₃, et l'analyseur. Les filtres en nylon sont reconnus pour retenir HNO₃ (semble-t-il par protonation des groupes amides dans le nylon) et laisser passer NO₂. le signal résiduel est attribué à NO₂.

	Signal NO ₂	
Sans filtre	176 ppb	
1 filtre (1)	11-13 ppb	6-7 %
2 filtres nylon (2)	8-9	5 %

- (1) Filter disc nylon 0,45 µm - diamètre 47 mm, Bel Art Products (H 13728-4547)
 (2) Plus de pertes de charges

Dans les conditions de travail de l'analyseur (80 l/h), NO₂ représente donc 5 à 7 % du signal total à la sortie du tube à perméation à 1°C, ce qui est en accord avec ce que l'on trouve dans les références (60,68,78) : 10-12 % à 30°C.

Bien qu'ayant choisi le téflon comme matériau pour construire notre montage, à cause de son caractère inerte, la manipulation de l'acide nitrique n'est pas sans difficultés. En effet, celui-ci s'absorbe sur un grand nombre de matériau et notamment sur le téflon. Aussi avons-nous limité au maximum la longueur de tuyau du circuit. Cependant, la stabilisation du système reste longue, ceci étant dû probablement au temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre absorption-désorption de l'acide nitrique sur le téflon. Le signal est stable par la suite (figure 18).

42 - Pour l'acide nitreux

A cause de son instabilité, pour l'acide nitreux, on ne peut plus utiliser comme source un système à perméation ou à diffusion .

Il est très difficile à préparer avec une grande pureté à de très basses concentrations dans l'air si on utilise les méthodes reportées dans la littérature. D'une part en mélangeant NO, NO₂ et H₂O en phase vapeur :



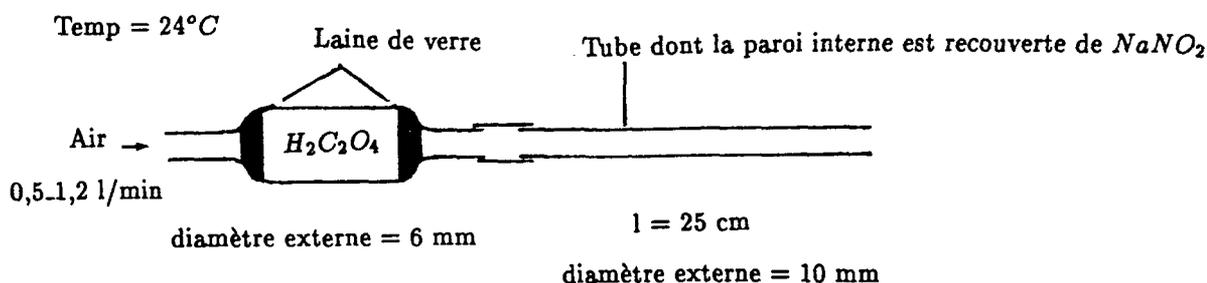
Cette réaction n'étant pas quantitative, le résultat obtenu n'est qu'un mélange d'oxydes d'azote avec l'acide nitreux. D'autre part, sa préparation en solution avec la réaction des nitrites et l'acide sulfurique a aussi été utilisée mais donne aussi un peu de NO et NO₂. On utilise de préférence la réaction de sublimation de l'acide oxalique sur du nitrite de sodium solide, méthode proposée par Braman et Coll. (71).



Il se trouve que sous un flux d'air et à température ambiante, la sublimation de l'acide oxalique à faible vitesse sur NaNO₂ produit une faible et raisonnable constante concentration d'acide nitreux en phase vapeur dans l'air contenant de très faibles quantités d'oxydes d'azote. On ne trouve pas de NO₂, et NO n'est présent seulement qu'à faible pourcentage avec l'acide nitreux, si on reste dans une gamme d'humidité relative de 30-60%.

Le montage utilisé est décrit figure 19.

En utilisant de telles conditions :



Un flux d'air (0,5-1,2 l/min) passe au travers d'un tube contenant de l'acide oxalique, celui-ci se sublime, rentre en contact dans le tube, à l'intérieur, avec un dépôt de NaNO₂ (préparé avec une solution aqueuse 20 % NaNO₂ puis séché à l'air). Braman et Coll réussissent à préparer un flux contrôlé d'acide nitreux gazeux de l'ordre de 19 ppb.

On pourra envisager d'utiliser ces conditions pour arriver à des concentrations de l'ordre de ce qu'on trouve dans l'atmosphère (1-8 ppb). Mais pour faire nos premiers essais, on

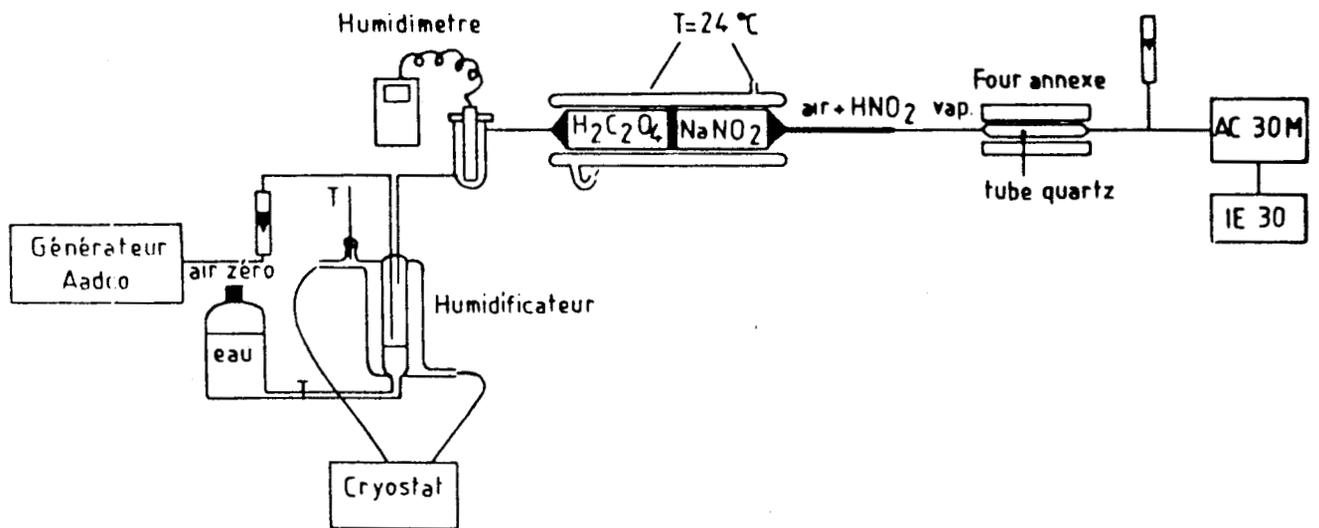


Figure 19 : Générateur d'acide nitreux en phase gazeuse (par sublimation)

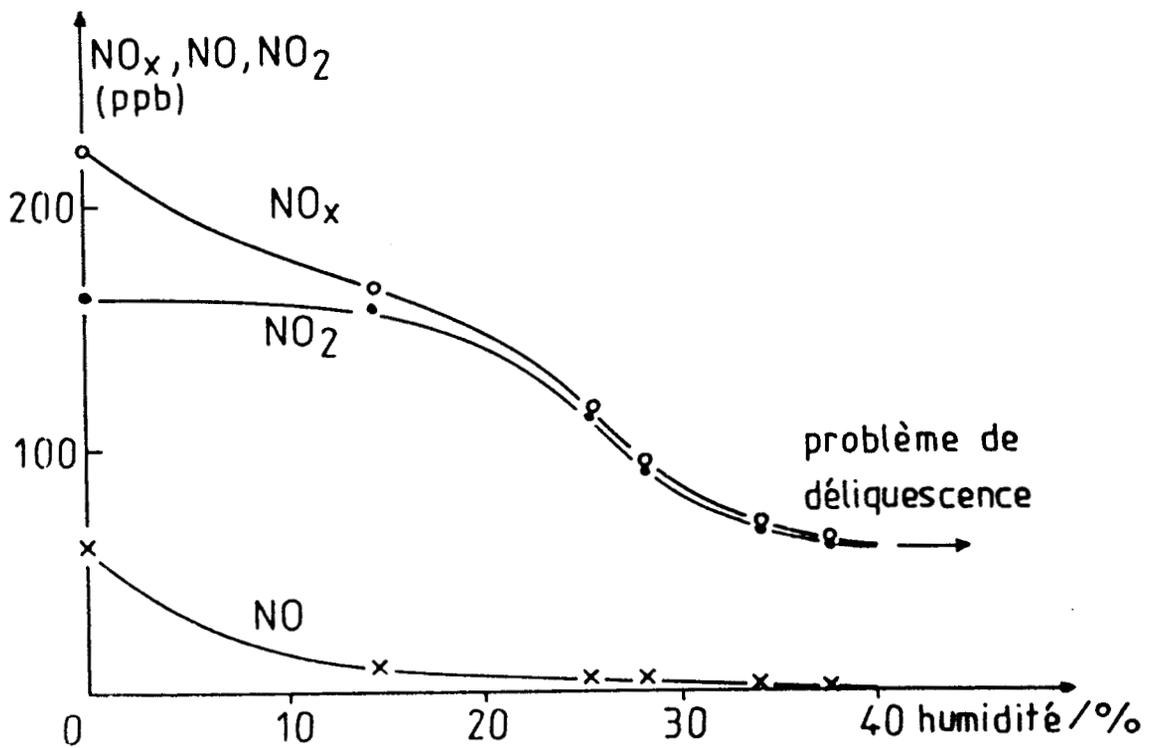
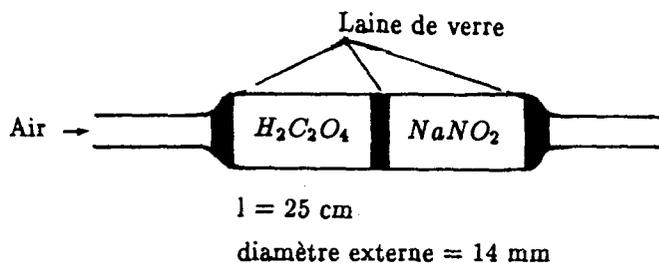


Figure 20 : Influence de l'humidité relative sur le signal à la sortie du générateur d'acide nitreux

utilise des conditions qui nous permettent d'obtenir de plus grandes concentrations.



La faible distance séparant $H_2C_2O_4$ et $NaNO_2$ (épaisseur de la laine de verre) permet de produire une concentration d' HNO_2 à la fois plus élevée et plus constante.

La sublimation de l'acide oxalique varie bien sûr avec la température (complète à $157^\circ C$) aussi avons-nous thermostaté le générateur à $24^\circ C$ de façon à avoir une vitesse de sublimation constante et faible.

L'humidité relative de l'air a aussi un rôle très important (nous avons donc ajouté au montage un humidificateur ainsi qu'une sonde de mesure) comme on peut le voir sur la figure 20.

Ce tableau résume les conditions expérimentales et montre que de faibles humidités relatives entraînent la formation importante de NO :

Température Humidificateur	r.h. %	Signal		
		NO	NO ₂	
9,5°C	37,4	2	60	1-2 % NO
8,0°C	33,9	1	67	
6,0°C	28,3	3	90	
4,0°C	25,4	3	111	
0,5°C	16	9	157	27 % NO
	Air zéro sec	60	162	

Dans un air sec, il y a production de NO, NO₂, HNO₂, de plus, on perd en stabilité du système. C'est comme si, d'après Braman et Coll, l'acide deshydraté se transformait lentement en anhydride qui sublime plus rapidement le NaNO₂. Ceci augmente la réaction $H_2C_2O_4 + 2 NaNO_2 \text{ -----} \rightarrow 2 NaHCO_3 + 2 NO$.

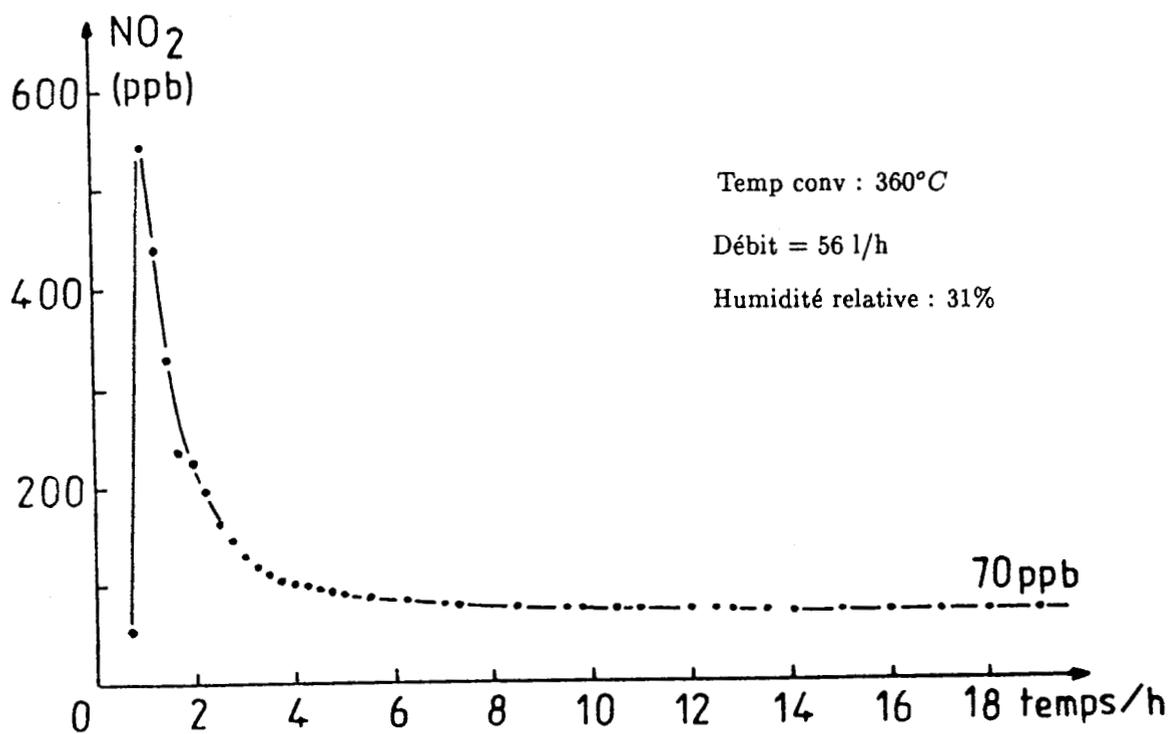


Figure 21 : Stabilisation du signal à la sortie du générateur d'acide nitreux

Par contre, avec des taux d'humidité relative dans l'air plus élevées, d'autres problèmes sont mis en évidence : la haute humidité entraîne la dissolution du NaNO_2 (de grand caractère hygroscopique).

Il faut donc choisir une humidité relative inférieure à 70-71 % pour éviter ce problème. Par exemple, dans les conditions de la figure 21, le signal est relativement stable. Lors de l'installation, une grande précaution est à prendre : il ne faut surtout pas mettre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et NaNO_2 en contact car alors on obtient des taux énormes en HNO_2 et NO , et le signal n'est pas stable, par exemple : NO 110 ppb, HNO_2 400 ppb.

43 - Pour l'ammoniac

Nous utilisons, là encore, un système à perméation : l'air zéro passe dans un tube téflon PFE ($\phi = 1/8''$, $l = 1$ m) trempant dans une solution d'ammoniacque ($d = 0,92 - 20$ %) à travers lequel diffuse les molécules de NH_3 . L'air en ressort ainsi chargé d'ammoniac. Tout ceci doit être thermostaté car la concentration à la sortie du tube à perméation est très sensible à la température comme on le voit sur la figure 22. En travaillant à -1°C , on obtient un flux contrôlé d'ammoniac de l'ordre de 215 ppb d'une bonne stabilité (p.e. sur deux heures, figure 23).

44 - Pour le P.A.N.

La méthode de synthèse (Chap. I (81)) ne nous permet pas d'utiliser cette fois-ci un tube à perméation pour générer un flux contrôlé de P.A.N.. En effet, cette méthode de synthèse ne nous permet d'obtenir qu'une solution diluée de P.A.N. dans le dodécane. De plus, on ne peut assurer que le P.A.N. diffuse au travers du téflon. Nous utilisons donc un système à barbotage : un barbotage directement dans la solution de synthèse donne un signal NO_x trop grand par rapport au résultat escompté (hors gamme 0 - 20 ppm). Un barbotage dans la solution de synthèse diluée 20 fois dans le dodécane donne encore un signal NO_2 de 8 ppm. Mais à 80 l/h, débit élevé mais condition nécessaire de l'AC30M, en trois quarts d'heure celui-ci diminue à 1 ppm. La solution s'appauvrit en P.A.N. très vite si on utilise un barbotage direct, on l'a vérifié par suivi en chromatographie. Notons aussi que la solution contient également d'autres produits de synthèse en minorité mais du fait qu'ils sont entraînés différemment leur rapport évolue. Il faut donc réduire le débit passant dans la solution pour réduire le signal mais aussi limiter l'appauvrissement de la solution. Voici comment nous procédons (figure 24) :

L'air zéro arrive par la voie 2, passe par la vanne V_1 , à un faible débit et barbotte dans la solution de P.A.N. par

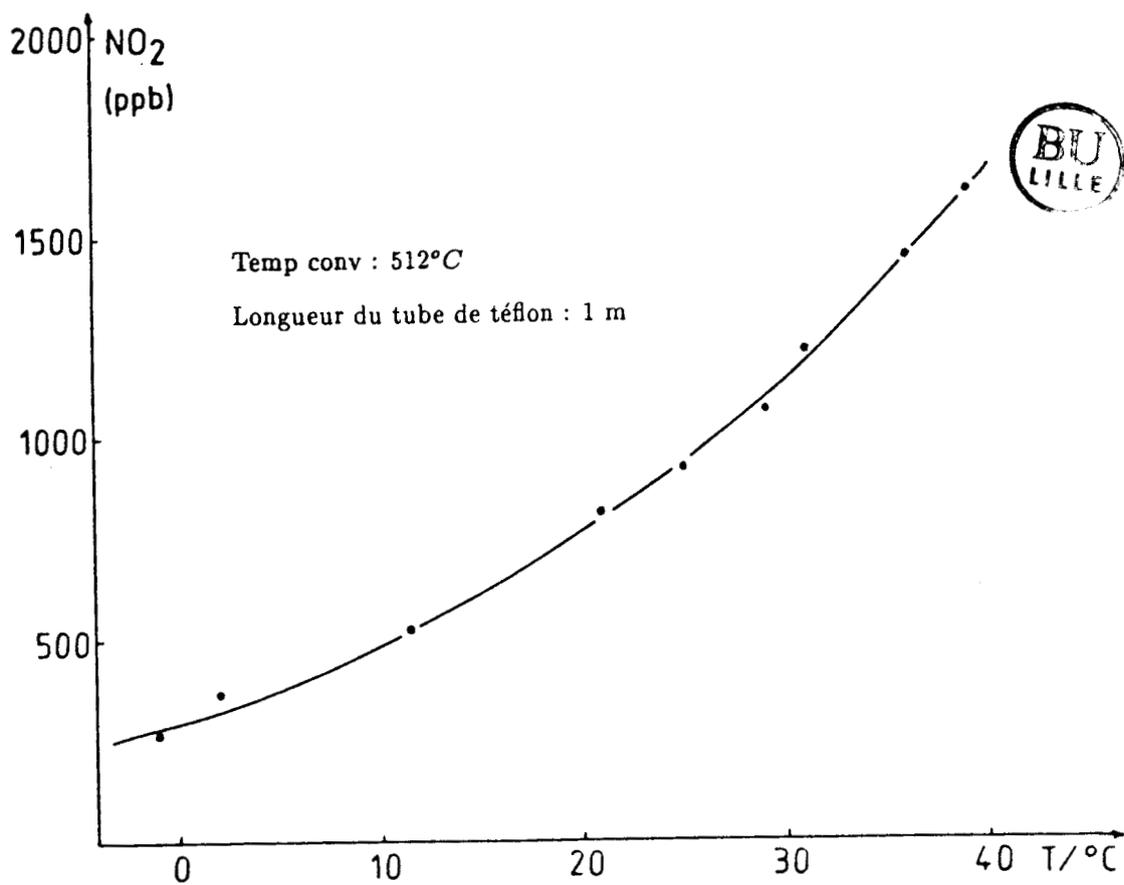


Figure 22 : Signal à la sortie du système à perméation à ammoniac en fonction de la température

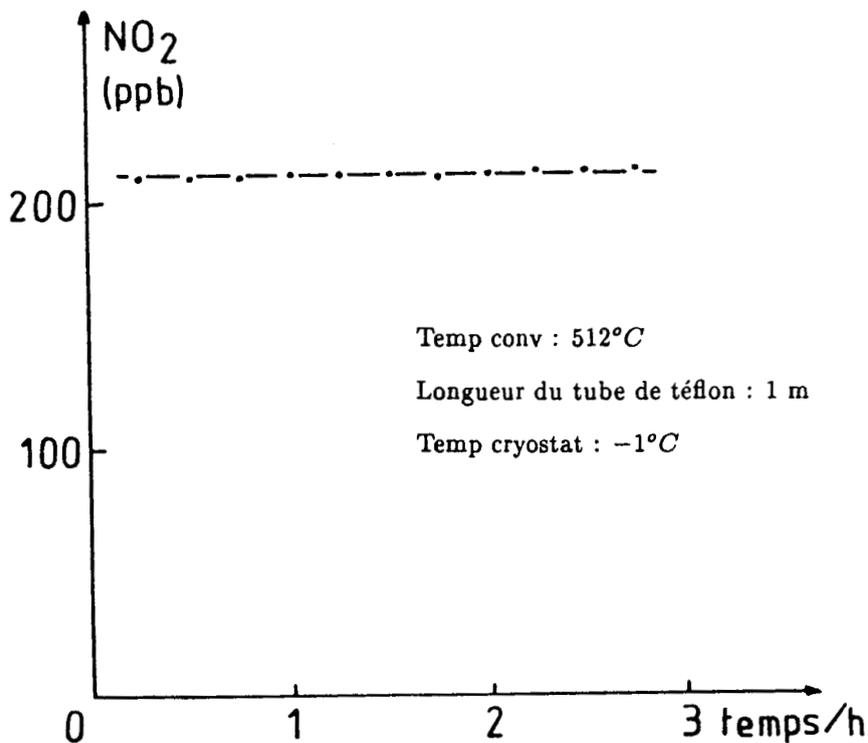


Figure 23 : Stabilité du signal à la sortie du système à perméation à ammoniac (sur trois heures)

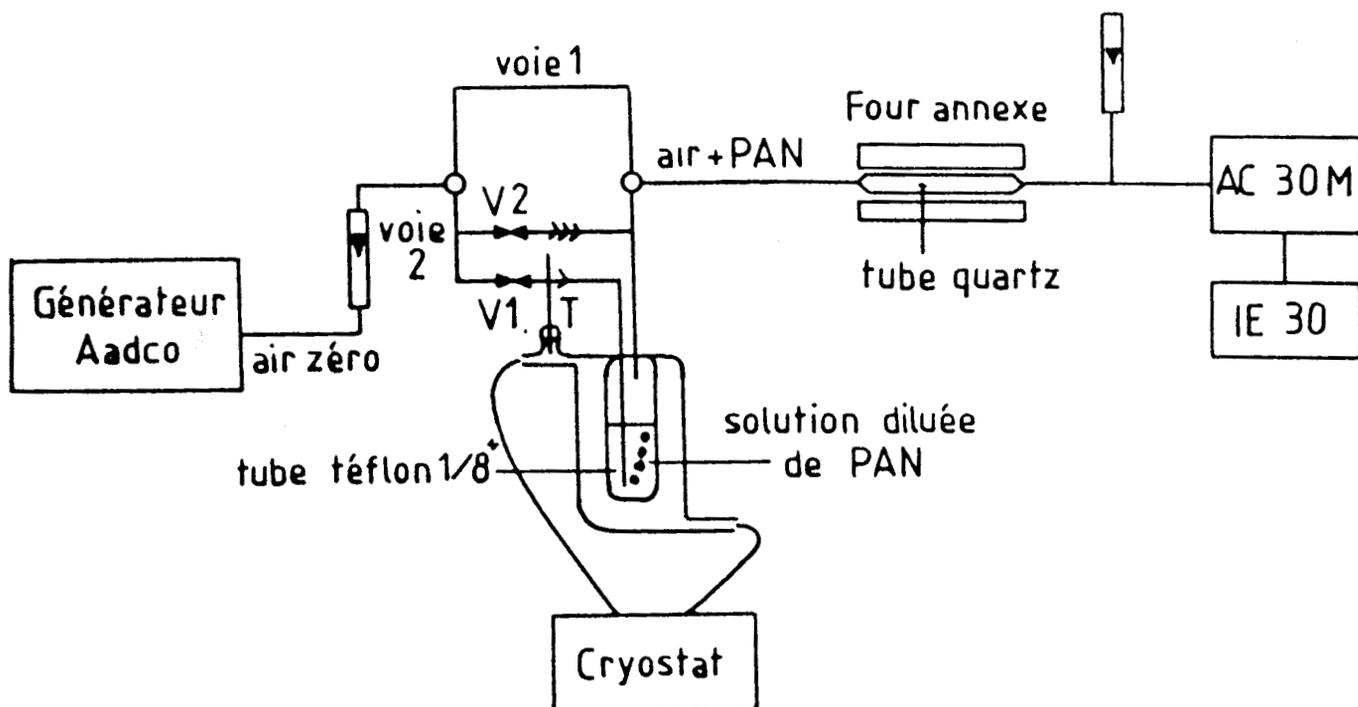


Figure 24 : Générateur de PAN en phase gazeuse (par barbotage)

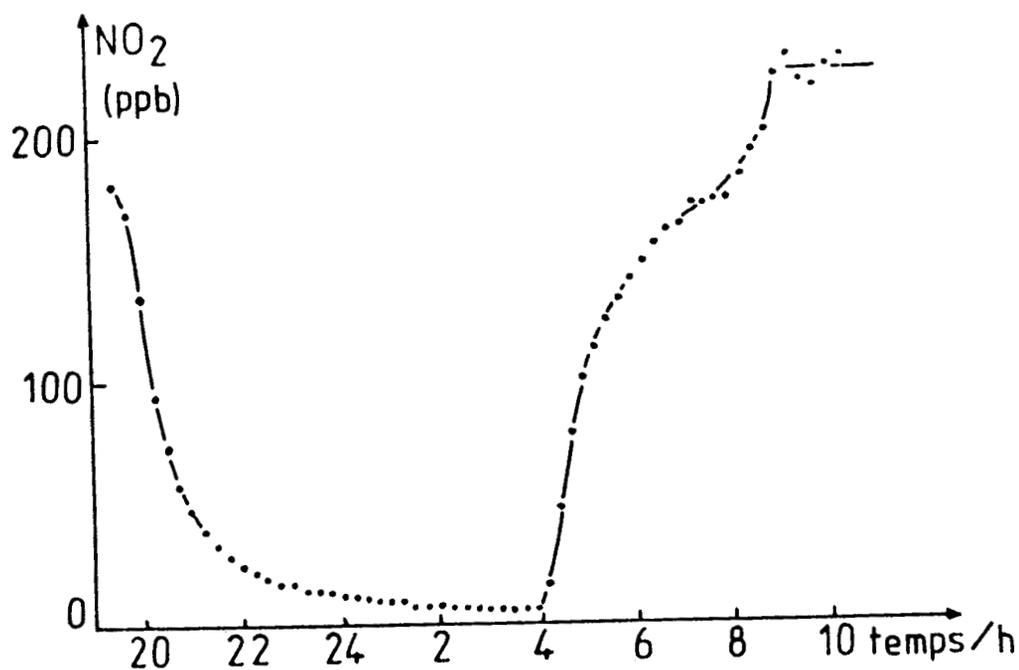


Figure 25 : Signal à la sortie du barboteur de PAN en fonction du temps (la nuit du 20/11/88)

l'intermédiaire d'un capillaire créant des microbulles assurant un bon échange entre la phase organique et l'air.

L'air se charge de P.A.N. et est dilué par la grande majorité d'air zéro passant par la vanne V_2 à un débit assez grand. Nous obtenons ainsi à la sortie du barboteur un flux de faible concentration en P.A.N. dépendant surtout des débits V_1 et V_2 . La solution doit être thermostatée à basse température (-3°C) car le P.A.N. se décompose à la chaleur.

On utilise comme solvant le dodécane car c'est un produit lourd, peu volatil, et qui sera donc peu entraîné lors du barbotage. On ne peut utiliser le tridécane car son point de fusion ($-5,5^\circ\text{C}$) est trop près des conditions de température auxquelles nous travaillons (-3°C). Cependant, notre système reste très sensible à la température car une baisse de température générale (celle de la pièce p.e.) fait augmenter la viscosité de la solution (point de fusion du dodécane = $-9,6^\circ\text{C}$). Cela crée des pertes de charge supplémentaires au niveau de la vanne V_1 , l'air passe alors totalement par la vanne V_2 et le signal chute. Nous avons très bien remarqué ce phénomène lors d'une nuit très froide où la température ambiante a considérablement baissée (figure 25).

Il faut donc prendre de grandes précautions quant à la température à laquelle nous travaillons. Si le barboteur est bien thermostaté et que la température ambiante est bien constante, il n'y a plus ce problème. Le signal est stable en moyenne, avec quand même de petites oscillations et problèmes que pose un barbotage (figure 26). De plus, le flux de P.A.N. à la sortie du générateur n'est pas pur à 100 % car la solution de barbotage contient des impuretés qui sont aussi entraînées. Cependant, on voit en chromatographie que les pics d'impuretés de l'air générés à la sortie sont faibles par rapport à celui du P.A.N. (cf chromatogramme figure 27).

Ce système a aussi l'avantage d'être souple quant à la gamme de concentrations que l'on peut obtenir soit en jouant sur la dilution de la solution de P.A.N. dans le dodécane, soit en jouant simplement sur les vannes V_1 , V_2 , le débit d'air zéro à la sortie du générateur étant fixe. On les ajuste d'après le nombre de bulles (faible barbotage) et la valeur du signal affichée sur l'AC30M.

45 - Pour le dioxyde d'azote NO_2

Du fait de ses propriétés (liquide dans les conditions ordinaires (15°C , 760 mm Hg), gazeux à température ambiante, NO_2 est un composé qui passe facilement et rapidement au travers du téflon. Aussi, quand nous utilisons un système à perméation analogue à celui de l'acide nitrique, même en réduisant au maximum la longueur du tube de téflon ou en diminuant considérablement la

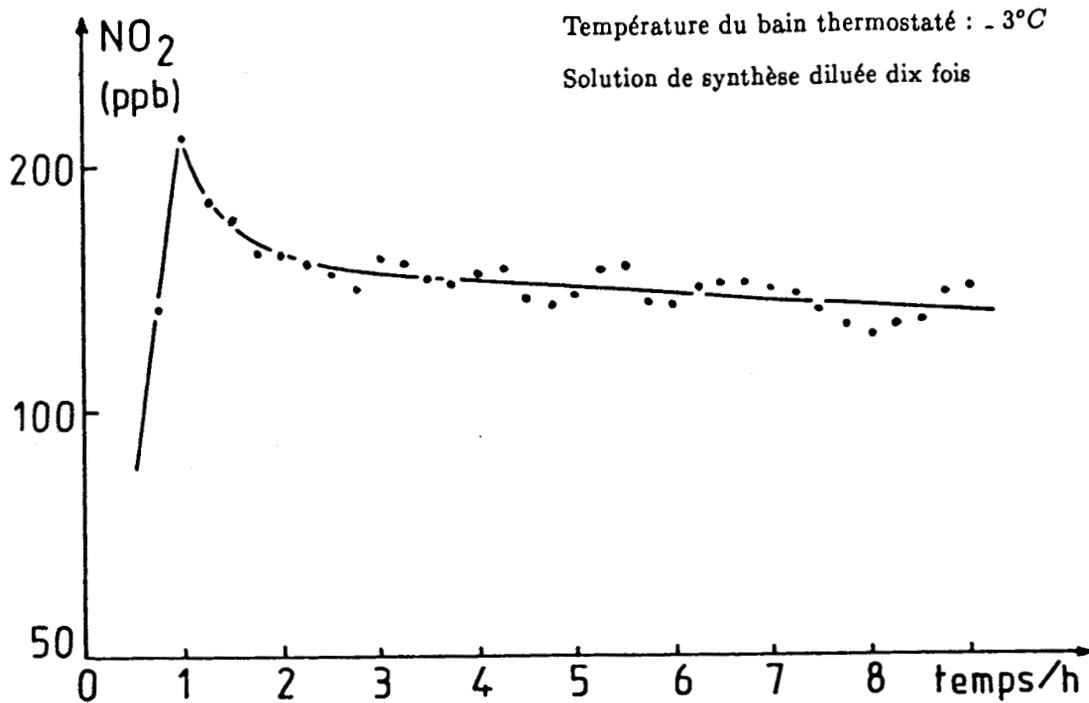


Figure 26 : Stabilité du signal à la sortie du barboteur de PAN en fonction du temps

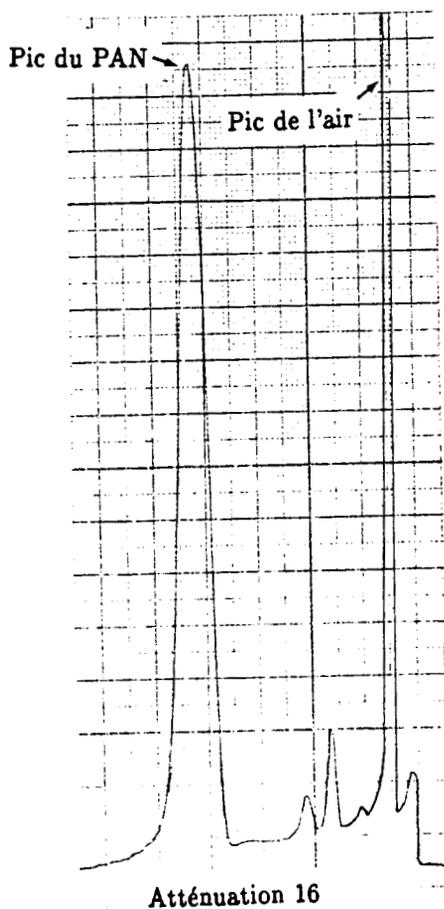


Figure 27 : Chromatogramme de l'air à la sortie du générateur de PAN

température, nous obtenons un signal bien trop grand par rapport à nos objectifs.

Nous avons essayé de construire un tube à perméation au laboratoire mais cela pose des problèmes d'étanchéité, et surtout d'étalonnage (82) (83).

Dans la littérature pour NO₂, on utilise des tubes à perméation calibrés gravimétriquement (83,84,85) : le taux de perméation est déterminé par pesée du tube en fonctionnement, périodiquement à des intervalles de temps donnés. le tube est maintenu à une température constante sous un flux connu de gaz (86,87,88). Ces périodes peuvent être extrêmement longues (89) : par exemple un tube à perméation avec une perte de masse de $100 \times 10^{-9} \text{ g. min}^{-1}$ soit $1 \text{ mg.semaine}^{-1}$ peut être calibré avec une bonne balance sur une période de 2 semaines. Des taux de perméation inférieurs à cela deviennent difficilement calibrables. Le taux de perméation et sa stabilité dépendent de la température, des dimensions du téflon, mais aussi de l'humidité et de la pureté de NO₂ (82).

Pour éviter tous ces problèmes, nous avons choisi d'utiliser un tube à perméation commercial certifié qui a été calibré gravimétriquement à 40°C (réf. : 147.553.0081 environnement S.A.) de type " Wafer Device" Vici Metronics (figure 28). A une température donnée, le taux de perméation P est indépendant du débit. Il est donné en ng/unité de temps.

Mais plus le débit du flux d'air augmente, plus le taux de dilution est important. On obtient ainsi un signal plus faible calculé d'après cette formule :

$$C = \frac{P K_m}{F}$$

où P = taux de perméation, ng/min

F = débit d'air, cc/min

C = concentration de NO₂ dans l'air, ppm (vol)

K_m = constante moléculaire = 24,46/PM où 24,46 est le volume molaire en litres à 25°C et 760 mm Hg et PM = masse molaire.

Notre tube est certifié à 40°C. Dans les conditions de débit de l'AC30M, on obtient un flux de NO₂ de $\approx 260 \text{ ppb}$ (P = 661 ng/min).

En jouant sur le débit d'air, nous avons alors à notre disposition une gamme de concentration en NO₂ de 70 à 260 ppb pour des débits allant de 80 l/h à 300 l/h. Enfin, une courbe approximative du taux de perméation aux autres températures peut être tracée. Cela peut nous être utile pour descendre à des flux inférieurs, tout en conservant les conditions de débit de l'AC30M. Mais pour une utilisation correcte, il est nécessaire de pouvoir

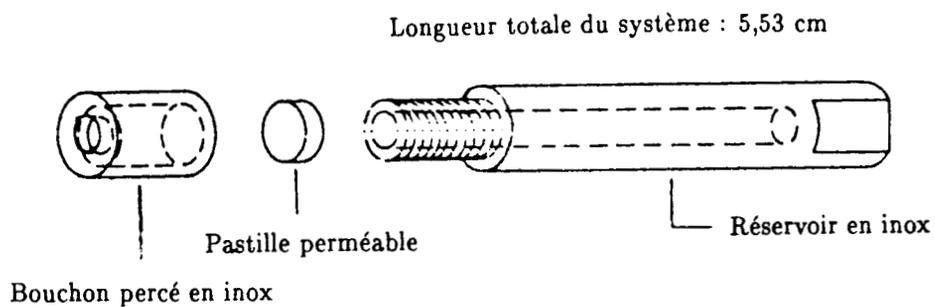


Figure 28 : Tube à perméation "Wafer device"

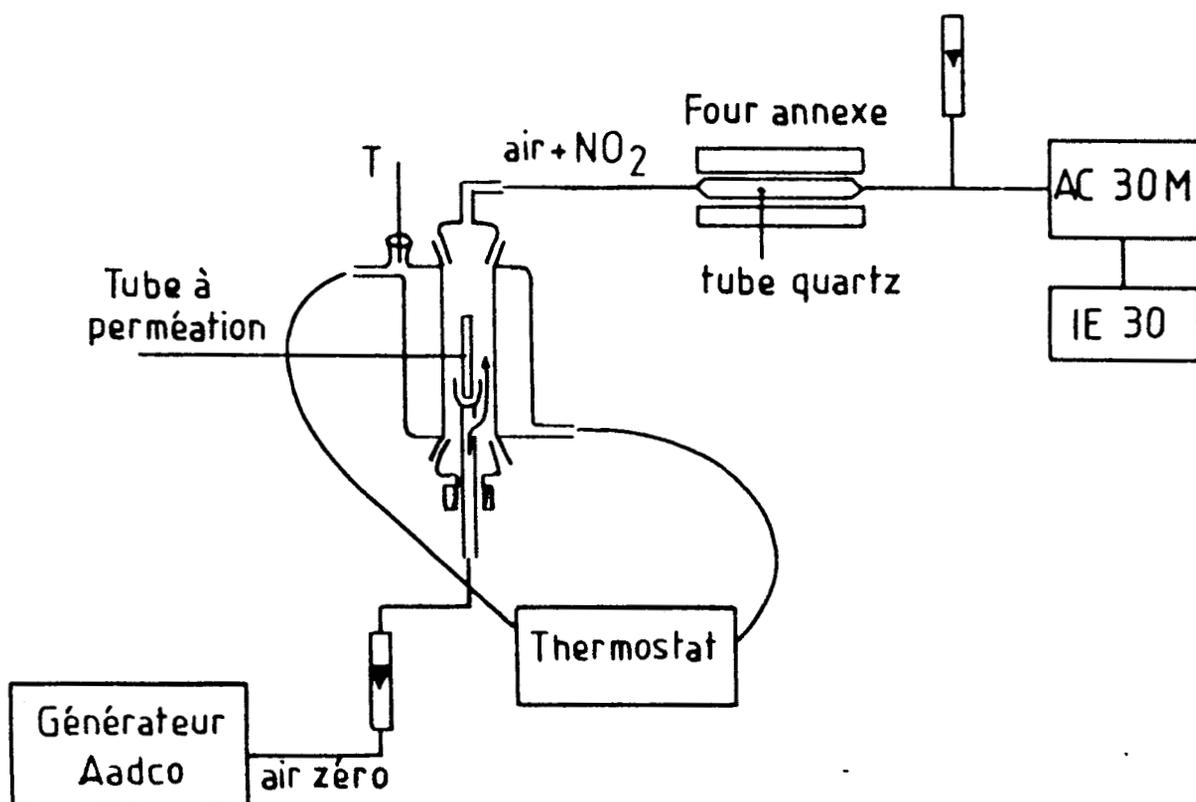


Figure 29 : Générateur de NO₂

réguler la température à 0,1°C près. Une variation de 0,1°C de la température entraîne une erreur de 1 % sur la mesure de la concentration du flux (82).

Les précautions prises sont donc :

- l'utilisation d'une double enveloppe thermostatée,
- l'utilisation d'une bonne isolation à l'aide de climatubes, du générateur, et de tout le circuit d'eau (figure 29).

Le tube à perméation est placé dans un système dynamique permettant d'obtenir une source continue facilement contrôlable et nécessitant peu de manipulations. Ce tube certifié nous sert aussi de référence pour les tubes confectionnés au laboratoire (p.e. : pastille = 2 mm, signal = 105 ppb aux conditions de l'AC30M).

46 - Pour les nitrates particulaires

Une méthode pour générer un flux de particules consiste à faire vibrer mécaniquement ou acoustiquement ("ultrasonic vibration"), une solution plus ou moins diluée de sel. Cela crée des microgouttelettes, dont la taille dépend de la vibration qui sont entraînées par un courant d'air et qui, peu à peu, vont s'assécher. Il en résulte ainsi un flux de particules dont la taille dépendra de la taille des gouttelettes (donc de la vibration) mais aussi de la concentration de la solution (90).

Nous avons choisi d'utiliser une méthode plus simple à mettre en oeuvre : pour le nitrate d'ammonium, nous préparons un aérosol solide à partir du dessèchement d'un aérosol liquide obtenu dans un nébuliseur de HINDS ("compressed air nebulizer") en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'ammonium qui est projetée avec une certaine pression sur une paroi et s'éclate ainsi en microgouttelettes qui sont entraînées par le flux. La taille des particules obtenues après assèchement dépend alors de la pression et de la concentration de la solution.

On notera qu'une étude très détaillée par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour étudier les caractéristiques physiques de l'aérosol, en particulier sa granulométrie. Nous avons ainsi montré que cette méthode permet d'obtenir des particules sensiblement sphériques dont la taille est de l'ordre du micron, ce qui correspond aux tailles réelles observées sur des prélèvements atmosphériques .

a) - Utilisation d'un vaporisateur

Nos premiers essais ont été effectués à l'aide d'un vaporisateur qui a été facile à mettre en oeuvre au laboratoire (figure 30).

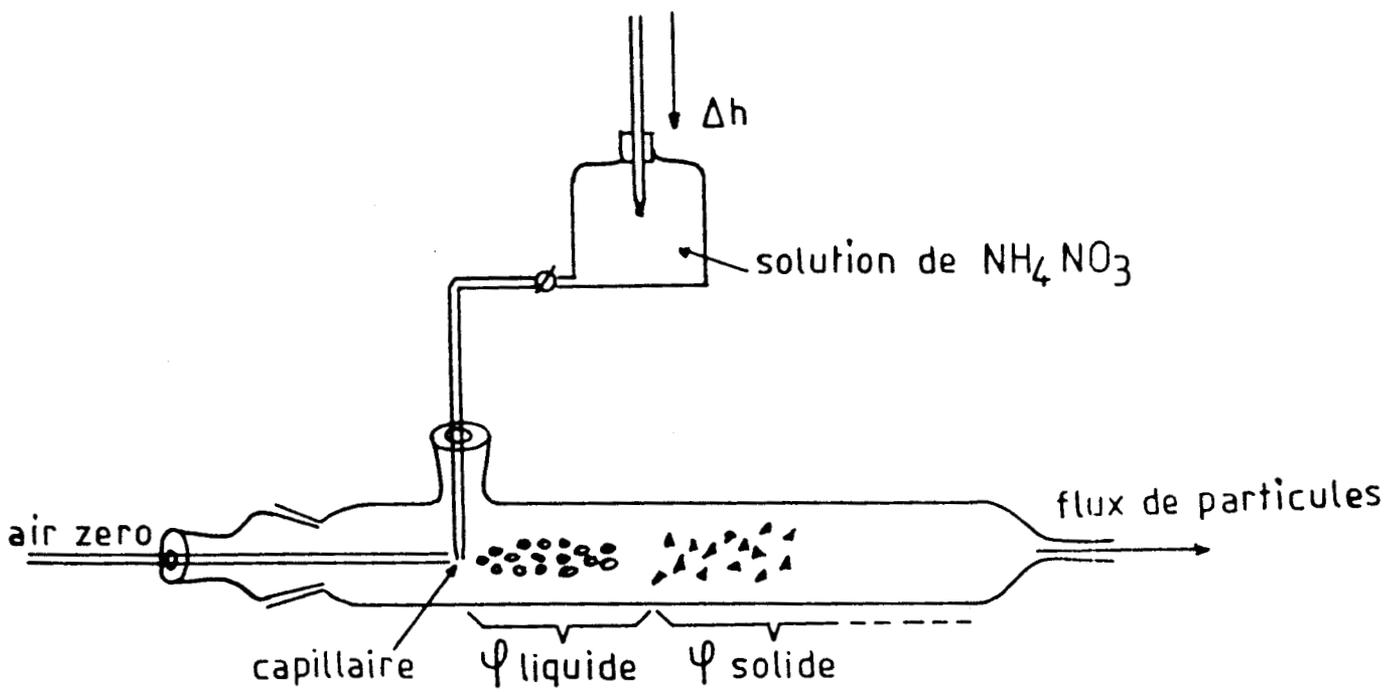


Figure 30 : Génération d'un flux de nitrates particulaires à l'aide d'un vaporisateur

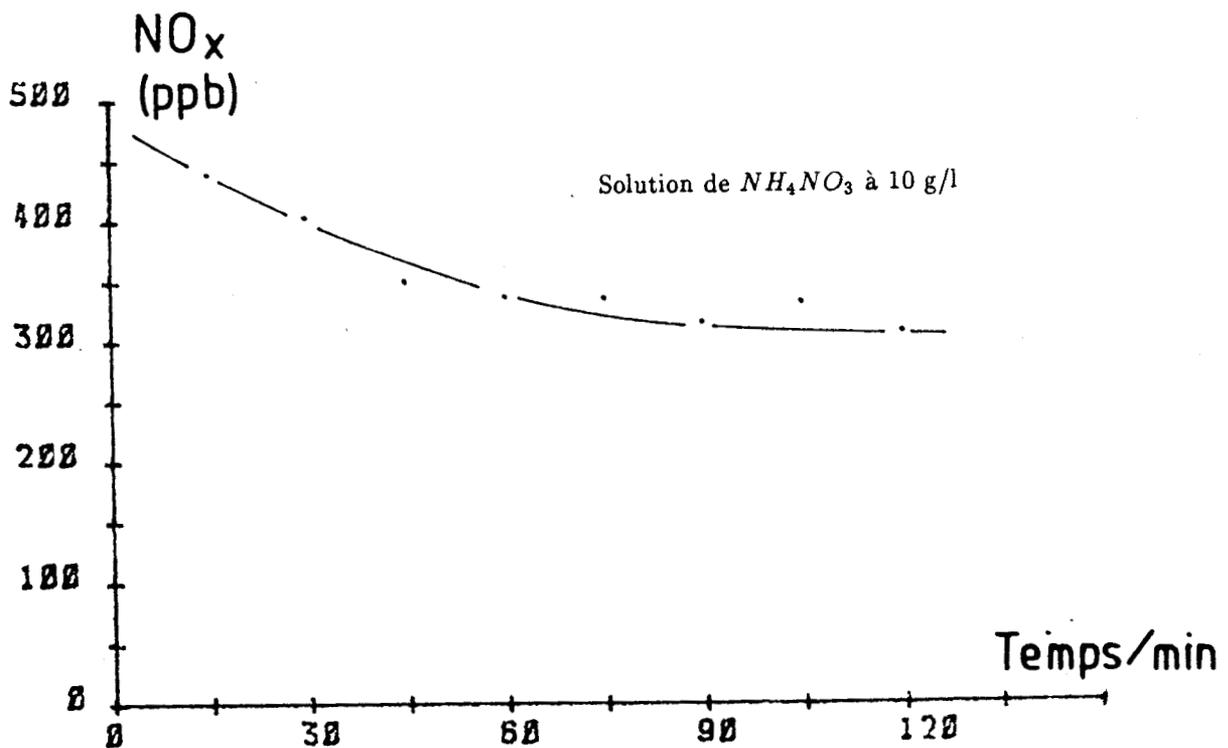


Figure 31 : Signal à la sortie du vaporisateur en fonction du temps

b) - Utilisation d'un nébuliseur

L'utilisation d'un nébuliseur pour générer un flux contrôlé de nitrates particuliers nous a donné pleine satisfaction, tant au point de vue de sa mise en oeuvre facile, que des résultats.

α) - Présentation (figure 32)

Principe :

L'air, à une certaine pression, arrive par le bas et crée une dépression dans le capillaire. La solution aqueuse de nitrate d'ammonium à une concentration donnée monte dans le capillaire. Quant elle atteint l'extrémité, il y a projection de gouttelettes, elles s'éclatent sur les parois en microgouttelettes, ce qui donne naissance à l'aérosol liquide qui est entraîné par le courant d'air. On obtient un flux de particules solides en suspension dans l'air après évaporation de l'eau, peu à peu dans le circuit. Une partie des gouttelettes retombe dans le réservoir. Le test au réactif de Nessler à la sortie du générateur est positif. Il est préférable au vaporisateur car la position du capillaire par rapport à l'arrivée d'air est fixe. Le flux de particules ne dépend plus que du débit d'entrée d'air zéro et de la concentration de la solution de NH_4NO_3 . Cependant, quelques améliorations ont été apportées sur le nébuliseur comme l'utilisaient Hinds ou Mercer et Coll (91).

En effet, nos premiers essais ont été faits en utilisant le nébuliseur tel quel. Mais la réserve de solution n'est pas conséquente. Le signal NO_x à la sortie du nébuliseur a tendance à augmenter avec le temps (figure 33). Cela peut s'expliquer par une importante évaporation de l'eau contenue dans la réserve, la concentration de la solution de NH_4NO_3 augmente peu à peu, ce qui donnera un flux d'aérosol avec de plus en plus de NH_4NO_3 en proportion. Le signal s'en trouve donc augmenté.

Nous avons donc agrandi la contenance du réservoir par vases communicants et ajouté en plus une circulation de fluide à l'aide d'une pompe péristaltique, ce qui permet ainsi le renouvellement permanent de la solution de NH_4NO_3 au niveau du capillaire (cf montage de la figure 34). Les résultats sont alors meilleurs, on obtient une bonne stabilité du flux de particules en fonction du temps, comme on peut le voir sur la figure 35.

Il nous a fallu aussi augmenter la longueur du circuit après le nébuliseur afin de s'assurer d'obtenir des particules bien séchées quand elles arrivent dans l'AC30M. Enfin, pour que l'impact soit suffisant pour créer des gouttelettes assez petites afin de donner des particules de l'ordre du micron, nous utilisons de grands débits d'entrée 600 - 800 l/h, que nous avons choisi de garder stables pour des raisons de commodité. Comme l'analyseur AC30M n'accepte que des débits d'entrée de 80 l/h, la majeure partie du flux est évacuée par une fuite.

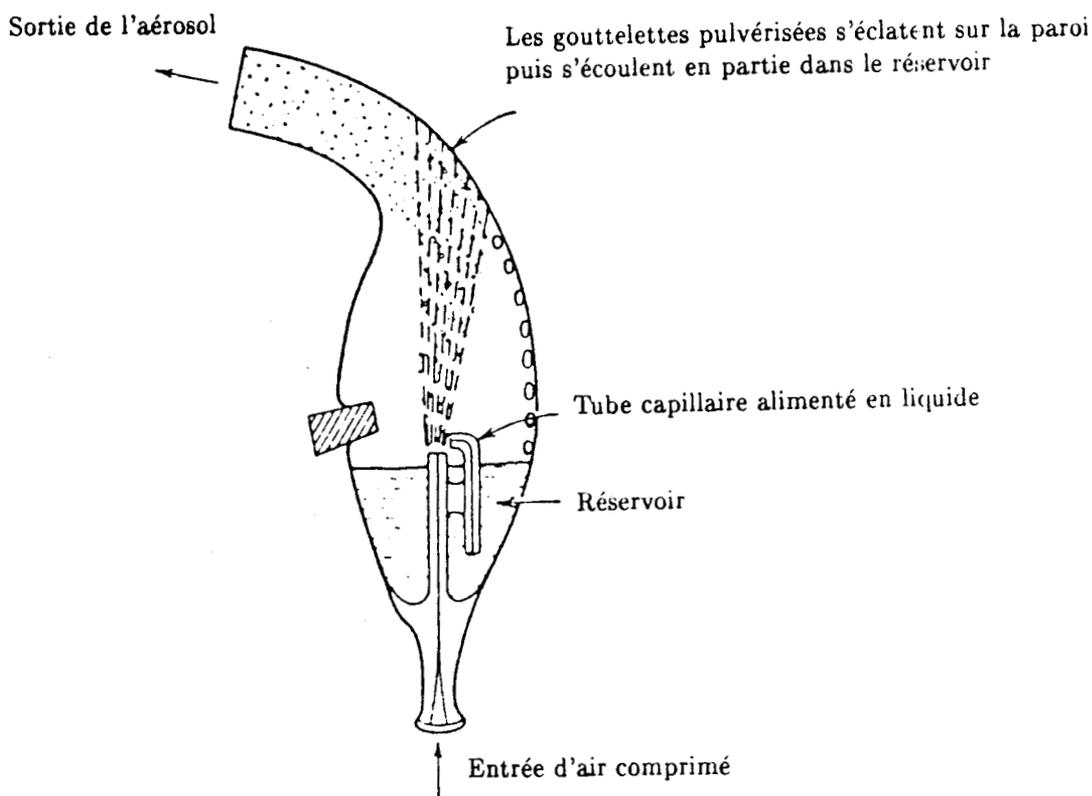


Figure 32 : Schéma de principe du nébuliseur à air comprimé

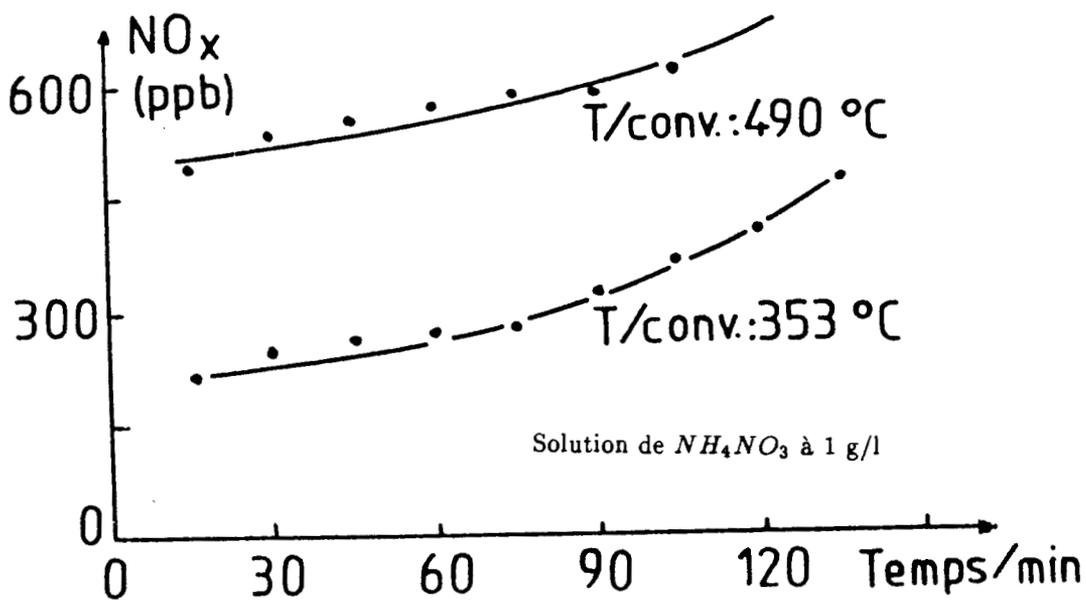


Figure 33 : Signal à la sortie du nébuliseur (sans réserve) en fonction du temps

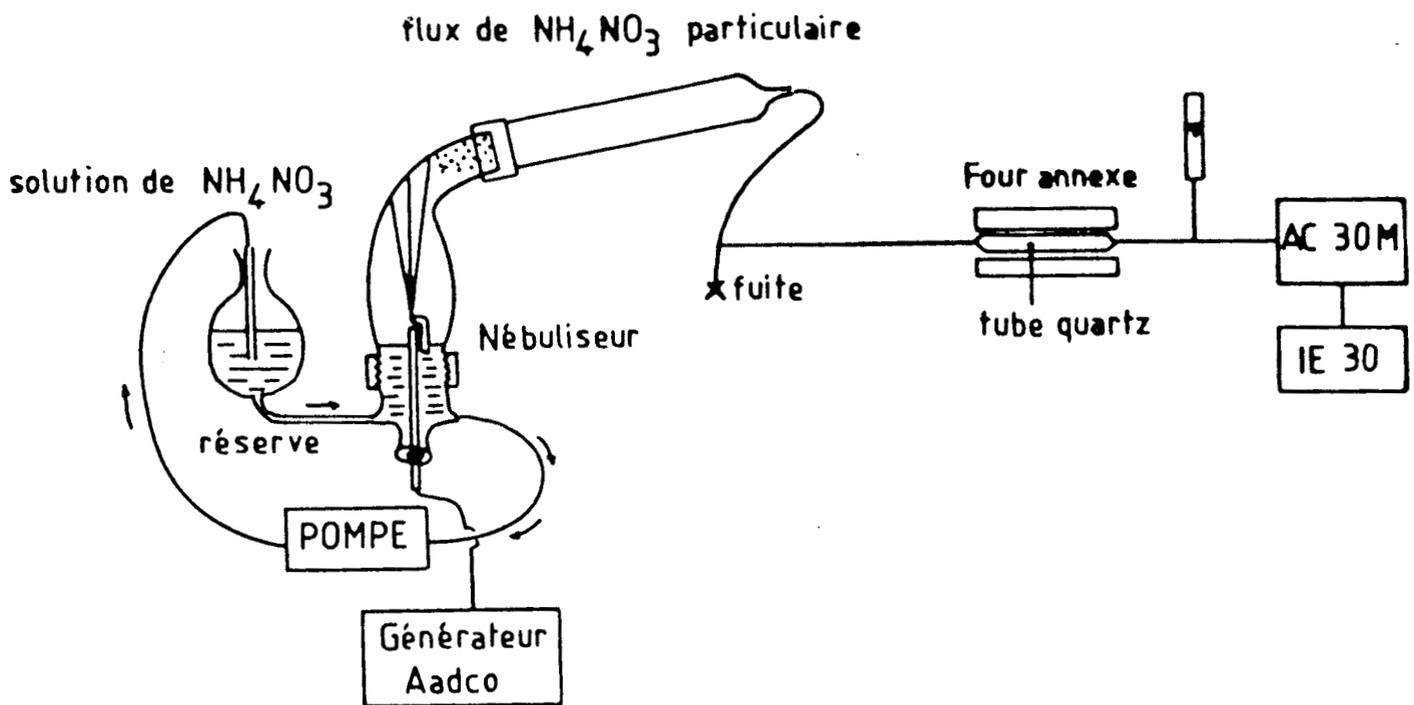


Figure 34 : Générateur de nitrates particulaires (nébuliseur)

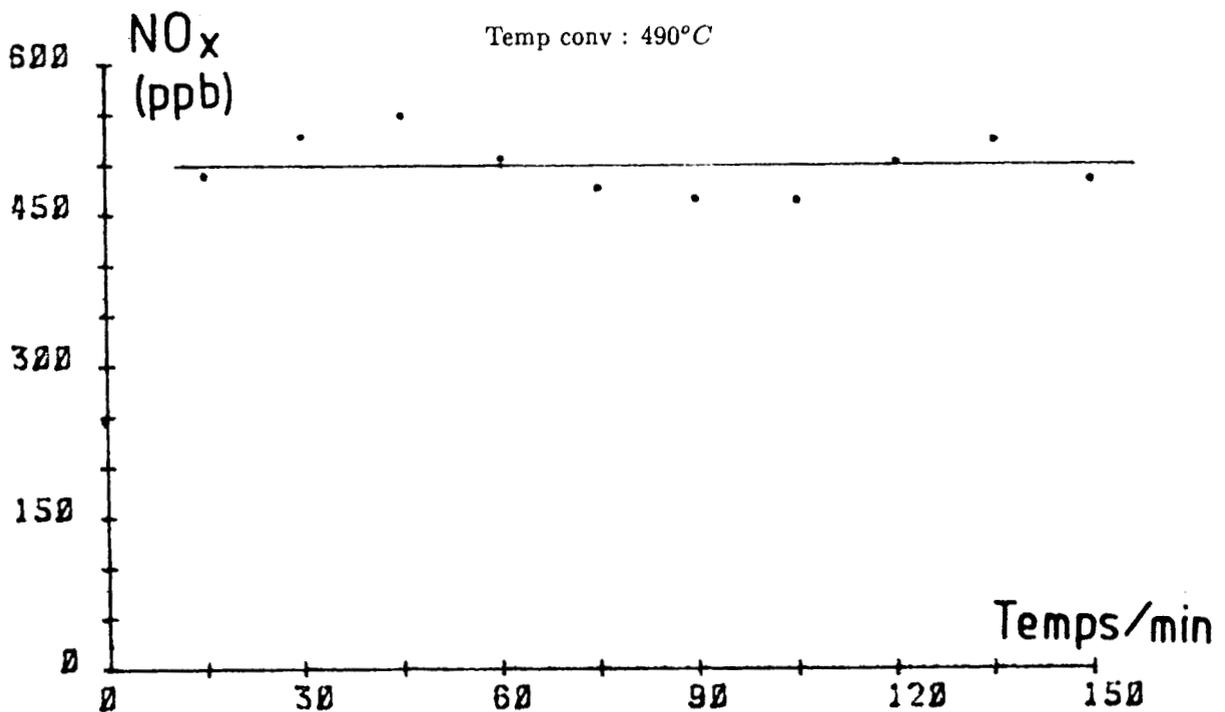


Figure 35 : Stabilité du signal à la sortie du nébuliseur (avec réserve et pompe péristaltique)

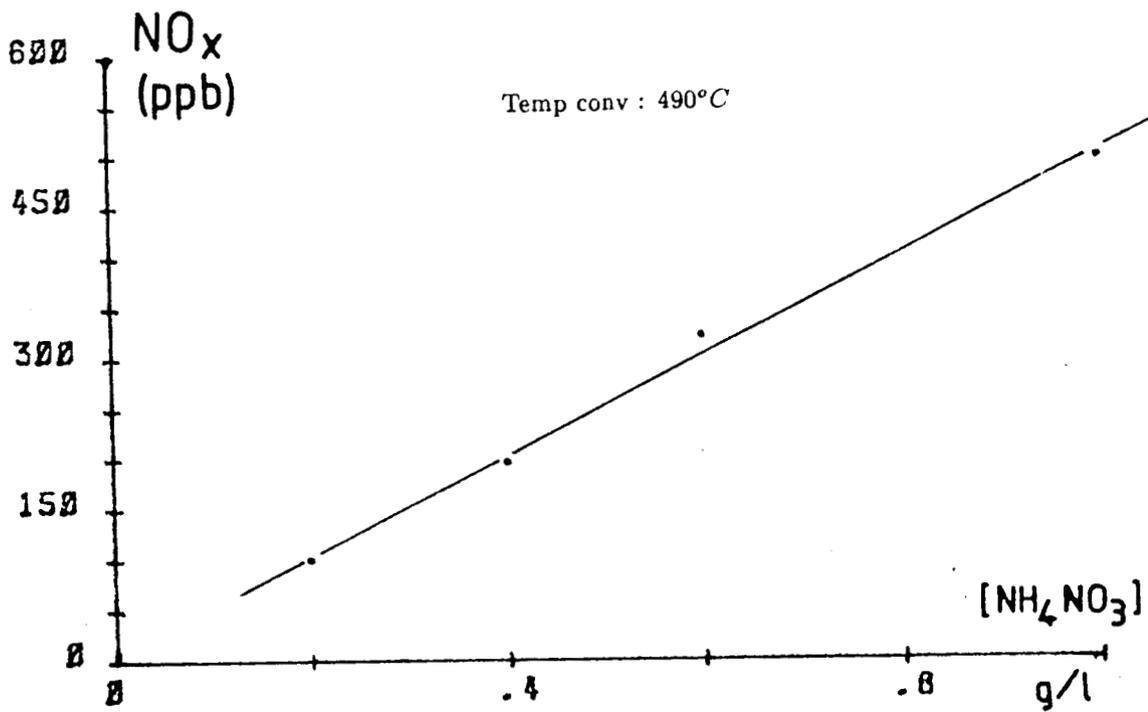


Figure 36 : Signal à la sortie du nébuliseur en fonction de la concentration de la solution de NH_4NO_3

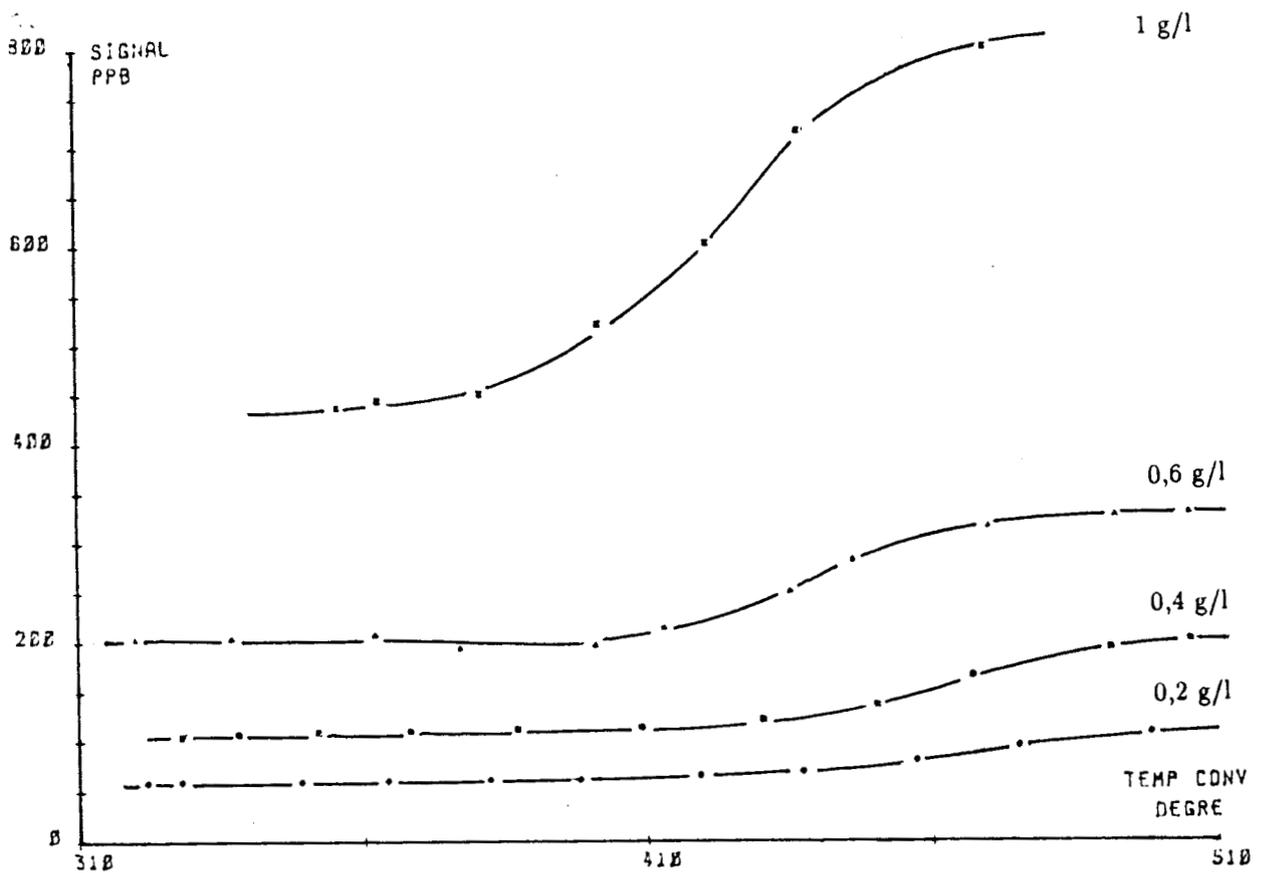


Figure 37 : Signal à la sortie du nébuliseur en fonction de la température du convertisseur, à différentes concentrations de la solution de NH_4NO_3

On peut jouer plus facilement sur la concentration de la solution de NH_4NO_3 afin d'ajuster le signal qui correspondrait à ce que l'on peut trouver dans l'atmosphère. En effet, comme on peut le voir sur la figure 36, le signal, donc la concentration du flux de NH_4NO_3 particulaire, varie linéairement avec la concentration de la solution dans le nébuliseur.

Pour des solutions de concentrations comprises entre 0,2 g/l et 1 g/l, on obtient des signaux compris entre 100 et 500 ppb pour une température de convertisseur de 500°C où le signal de l'AC30M est alors maximal (figure 37).

β) - Etude granulométrique

Les observations sont faites par microscopie électronique à balayage afin d'étudier les caractéristiques physiques de l'aérosol, en particulier sa granulométrie.

Préparation de l'échantillon :

A la sortie du nébuliseur, nous récupérons les nitrates particulaires pendant un certain temps, sur un filtre en téflon (Pore $1\ \mu\text{m}$, Fluoropore (millipore Corp) 47 mm dia, FALP 04700). Le filtre crée une surpression que nous avons dû contrebalancer par une pompe pour conserver les conditions de travail habituelles. De plus, il faut une longueur suffisante entre le nébuliseur et le porte-filtres pour permettre un bon séchage de l'aérosol, sinon il y a dépôt d'eau sur le filtre et les résultats sont faussés. Pour plus de précautions, l'échantillon est mis à l'étuve à 50°C pendant 5 minutes. NH_4NO_3 est retenu totalement sur le filtre (cela a été vérifié en intercalant un filtre entre le nébuliseur et l'AC30M, alors que le signal NO_2 chute à zéro). Ensuite, le filtre où est déposé le nitrate est découpé en petites portions rectangulaires ($0,5\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$). Celles-ci subissent une métallisation en surface (platine) pour être ensuite observées sous microscope électronique à balayage. Il nous permet d'étudier l'aspect et la granulométrie des particules à la surface du filtre.

On utilise pour notre étude des agrandissements compris entre 2000 et 4000 pour le comptage et jusqu'à 30000 pour observer l'allure des particules. La répartition des clichés a été faite de façon à avoir un échantillonnage le plus représentatif.

Le temps de collecte doit être faible, en effet, les prises de vue doivent être peu chargées pour que les particules soient mieux séparées les unes des autres.

Observations :

L'observation d'un filtre de téflon propre (Essai témoin) fait très bien apparaître sa structure régulière comme on le voit sur la photographie 1 : les filtres fluoropores sont en PTFE



1 mm

Cliché 1 :



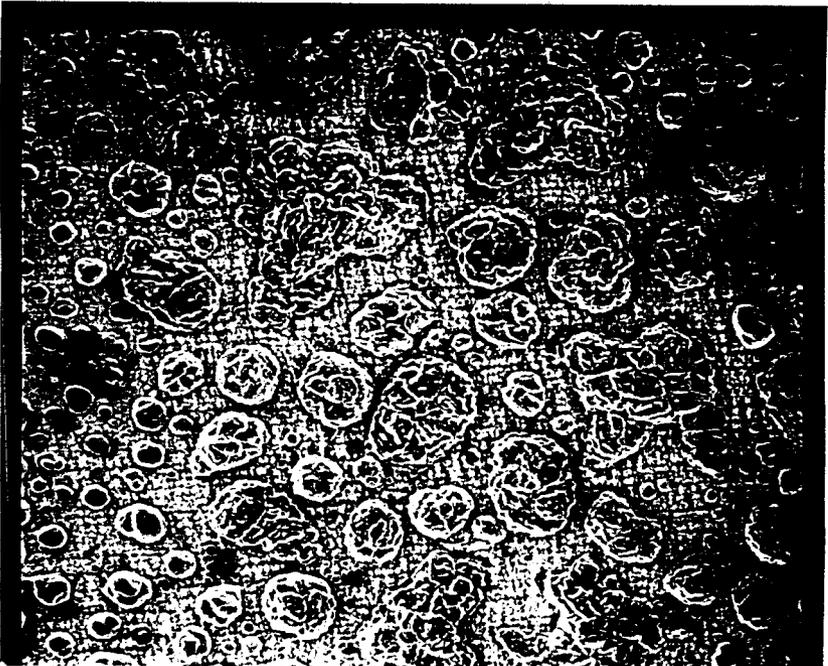
10 μm

Cliché 2 :



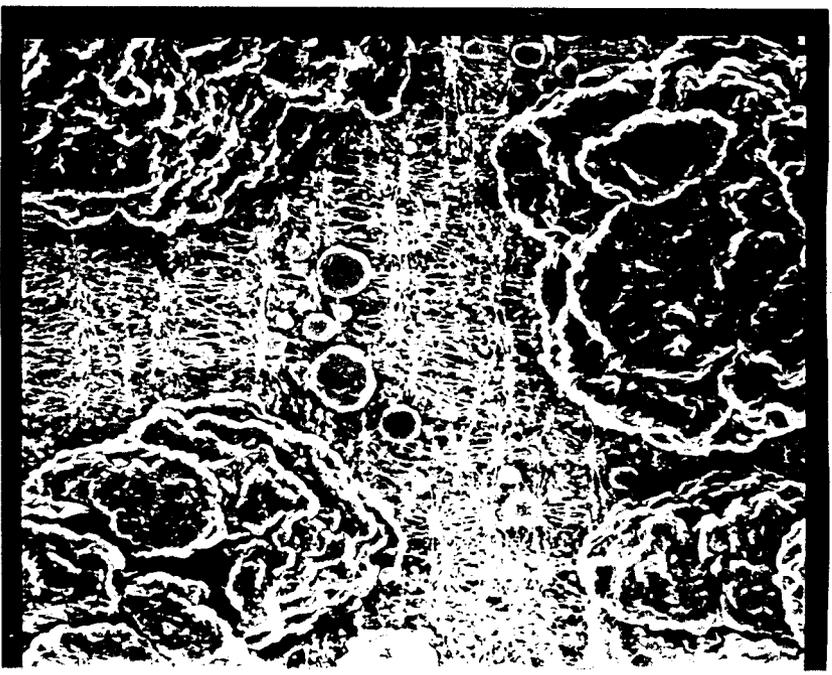
1 μm

Cliché 3 :



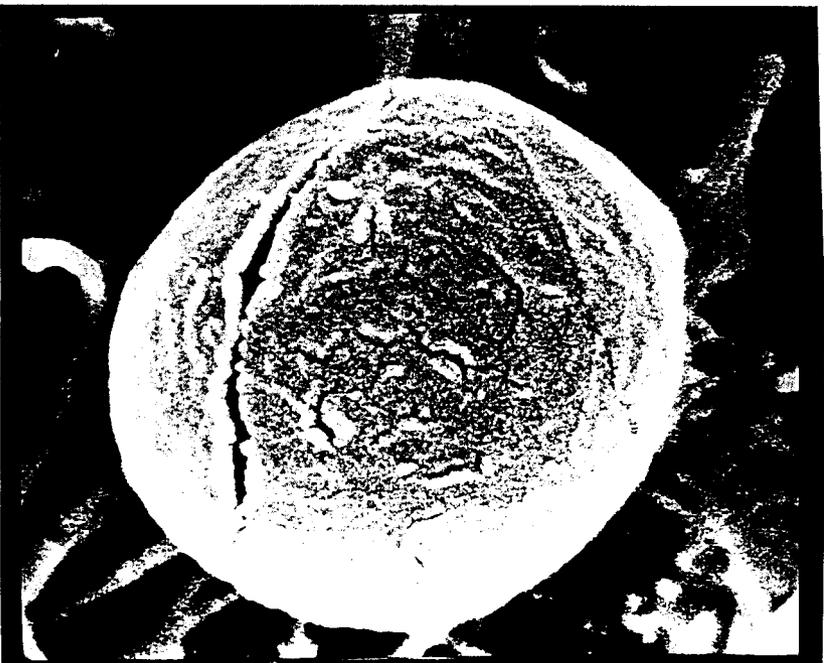
0,1 mm

Cliche 4 :



10 μ m

Cliche 5 :



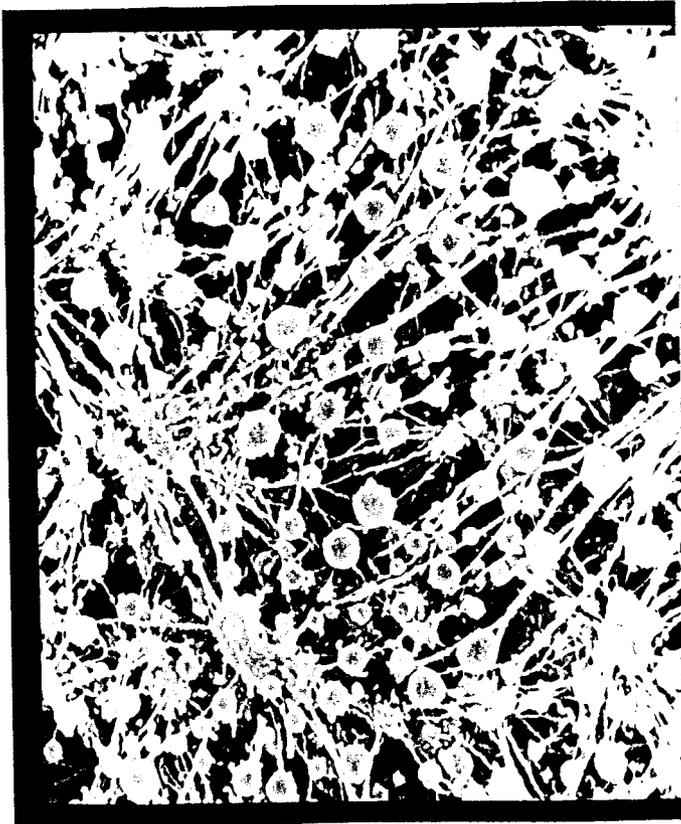
1 μ m

Cliche 6 :



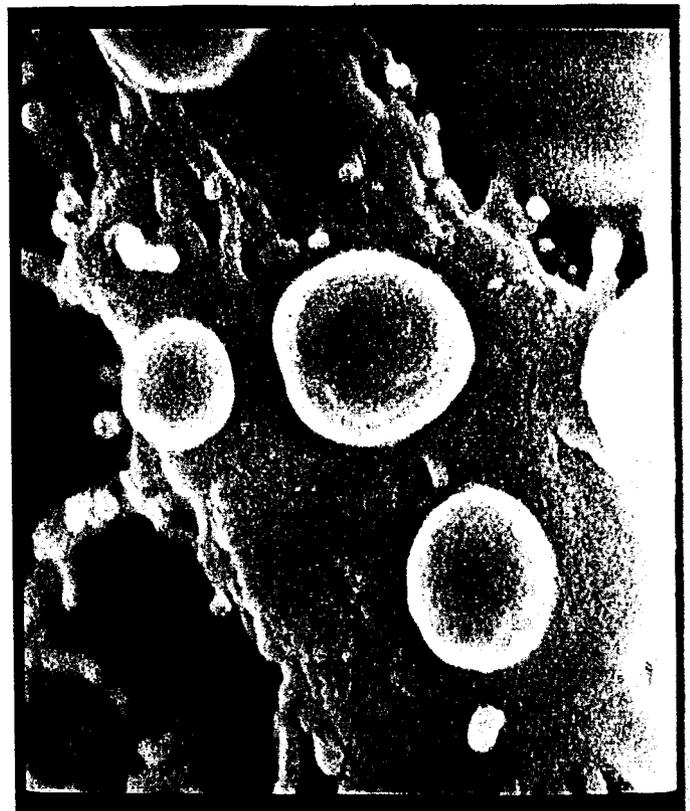
10 μm

Cliché 7 :



5 μm

Cliché 8 :



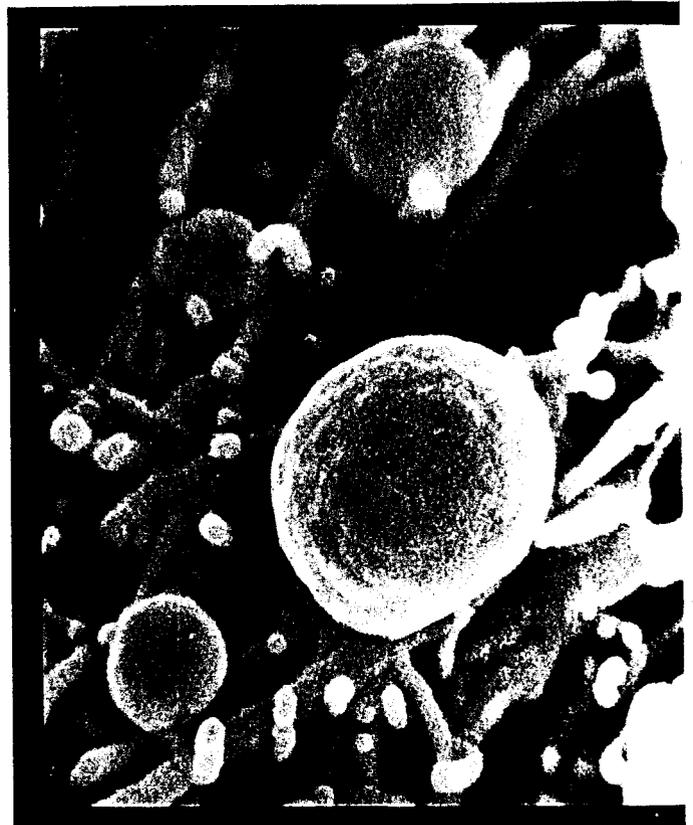
1 μm

Cliché 9 :



1 μm

Cliché 10 :



1 μm

Cliché 11 :



10 μm

Cliché 12 :

(polytétrafluoroéthylène) soudés à une trame de polyéthylène haute densité qui les rend plus facile à manipuler. Un gros plan (cliché 2) permet de mieux apercevoir la trame de polyéthylène ainsi que l'aspect fibreux du PTFE (cliché 3) qui est la partie filtrante.

Une première étude grossière avec des temps de récolte trop importants (1 h 30 pour une solution à 10 g/l dans le nébuliseur, 3 h 00 pour 1 g/l) nous permet seulement de mettre en évidence l'aspect chargé du filtre (cliché 4), on aperçoit surtout des agglomérats (cliché 5) avec quelques particules isolées. Celles-ci sont globulaires avec un diamètre de 2,5 μm (cliché 6).

Une étude plus fine avec des temps de récolte de 5', 10', 15', 30' et 60' à la sortie du nébuliseur contenant une solution à 1 g/l, nous donne plus d'informations quant à la granulométrie des particules. Les filtres sont moins chargés pour 5' et 10', ce qui permet de mieux apprécier le flux de particules étudiés : en effet, une vue d'ensemble (clichés 7 et 8) nous montre l'uniformité des particules à la surface du filtre. Le nébuliseur permet d'obtenir des particules sensiblement sphériques dont la taille est de l'ordre du micron. Si on regarde de plus près, on s'aperçoit que les particules entre 1 et 2 μm en moyenne sont à la surface du filtre même, mais que des plus petites entre 0,3 et 1 μm apparaissent sur les noeuds du filtre (cliché 9), ou plus à l'intérieur du réseau (clichés 10 et 11). Il serait intéressant de regarder ce qui se passe plus en profondeur dans le filtre, ceci grâce à la microscopie électronique par transmission. Pour les temps de récolte supérieurs (15' et plus), on retrouve des agglomérats de particules qui se forment sur les filtres, ceci est d'autant plus marqué sur une période de 1 h 30 à 1 g/l (cliché 12). En conclusion, nous avons ainsi montré que cette méthode permet d'obtenir des particules sensiblement sphériques dont la taille est de l'ordre du micron, ce qui correspond aux tailles réelles observées sur des prélèvements atmosphériques (92).

Mesure de la taille des particules et courbe de répartition :

Le comptage a été effectué à l'aide d'un "analyseur de dimension de particules" Zeiss TG 23. Il permet de compter sur des agrandissements photographiques des tailles de particules comprises entre 1,21 μm et 27,71 μm .

Principe de fonctionnement de l'appareil :

Une lentille forme sur une plaque de verre l'image d'un diaphragme-iris éclairé d'un côté. Sur cette plaque de verre, on place la reproduction photographique, on aperçoit par transparence une tâche lumineuse ronde nettement délimitée : son diamètre est modifiable avec le diaphragme-iris et ainsi sa surface est rendue équivalente à celle d'une particule.

Il est possible d'utiliser deux champs de mesure : le champ normal dont les diamètres extrêmes mesurables vont de 1,21 à 27,71 mm, le champ réduit allant de 0,4 à 9,2 mm : c'est celui que nous utilisons, il est utile lorsqu'on cherche une grande précision dans un domaine de diamètre très réduit.

La valeur du diamètre du diaphragme est reliée à une série de 48 compteurs correspondant chacun à une certaine tranche de diamètre. Lorsque la surface d'une particule est sensiblement égale à celle du cercle lumineux, nous mettons en marche le processus de comptage. Le compteur correspondant tourne d'une unité et l'image est perforée, ce qui évite de la compter deux fois. Un compteur totaliseur indique le nombre de particules comptées.

Choix du régime de comptage :

L'analyseur possède plusieurs régimes de comptage :

. Un régime linéaire :

Chaque compteur correspond à un intervalle constant de diamètre dans tout le champ de mesure, ce qui revient à dire que le diamètre central d'un intervalle augmente linéairement avec le numéro du compteur. Cette méthode est conseillée dans le cas d'une répartition très étroite.

. Un régime exponentiel :

Le diamètre central augmente exponentiellement avec le numéro du compteur. Ce régime est conseillé dans le cas d'une répartition très étalée.

C'est le premier régime que nous avons adopté.

Ensuite il nous est facile de tracer la courbe de répartition. Elle permet de voir les diamètres les plus fréquents (figures 38, 39, et 40 correspondant à la répartition sur les clichés 8, 14, et 13 respectivement).

La majorité des particules sont répertoriées entre 0,5 et 1,7 μm . L'allure des courbes semble être de type gaussienne, déformées vers les petits diamètres, ceci semble montrer que les particules de diamètre inférieur à 0,3 μm pourraient avoir pénétré dans le réseau de fibre du filtre ou bien c'est effectivement la répartition générée à la sortie du nébuliseur.

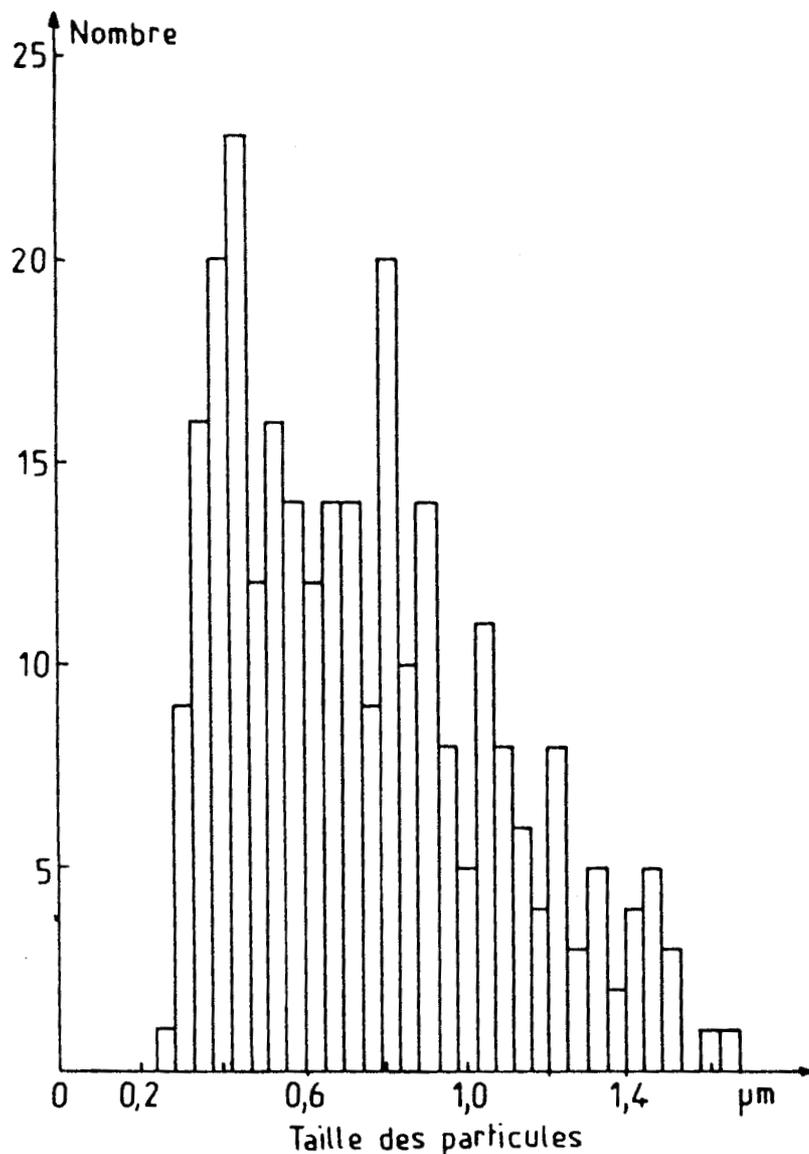


Figure 38 : Courbe de répartition des particules (Cliché 8)

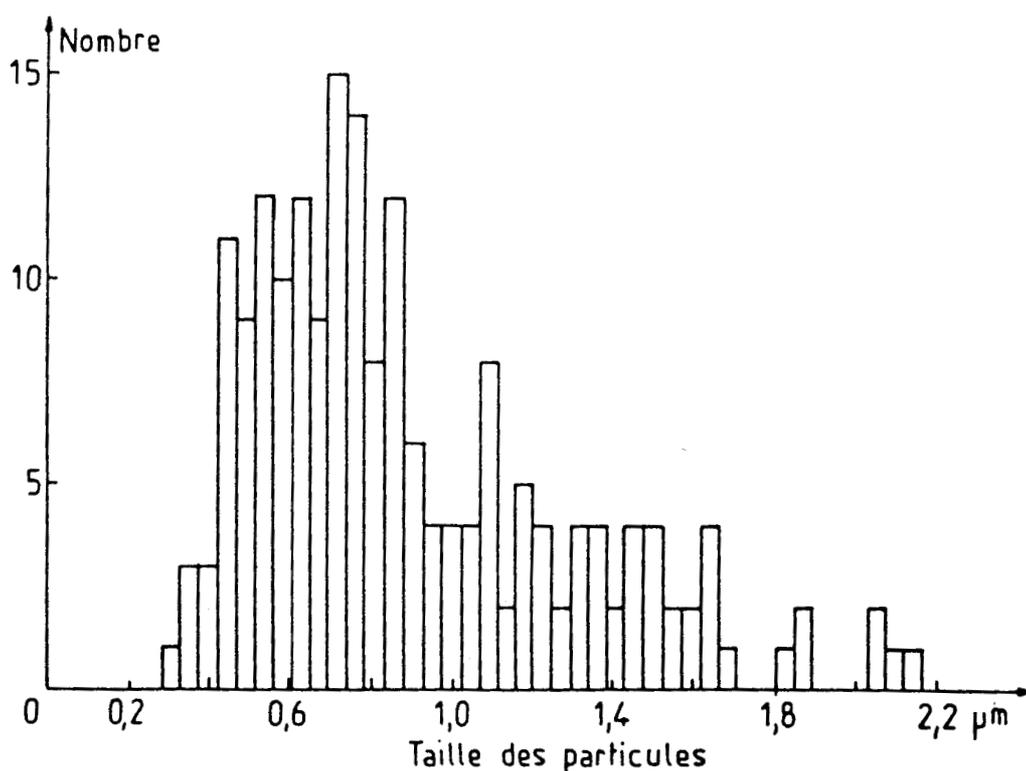
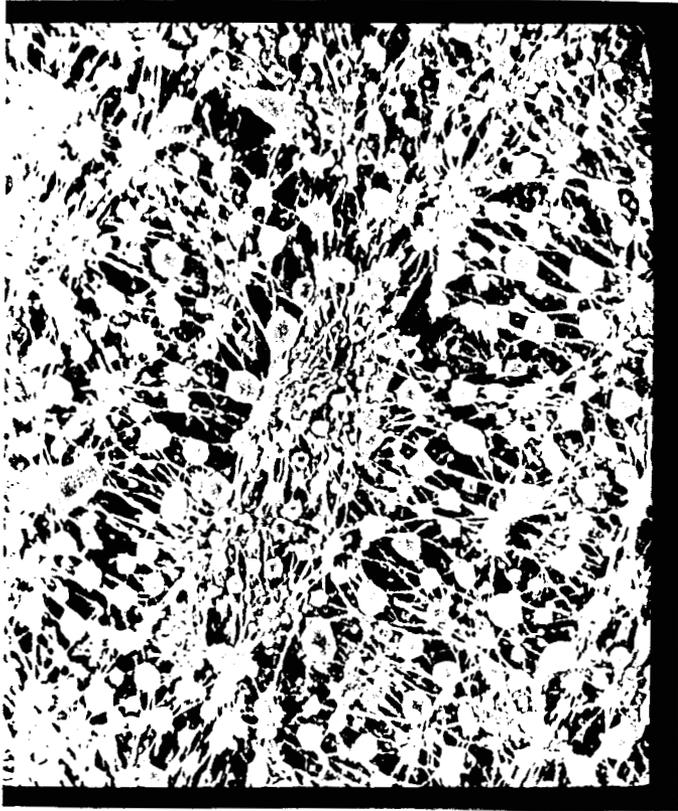
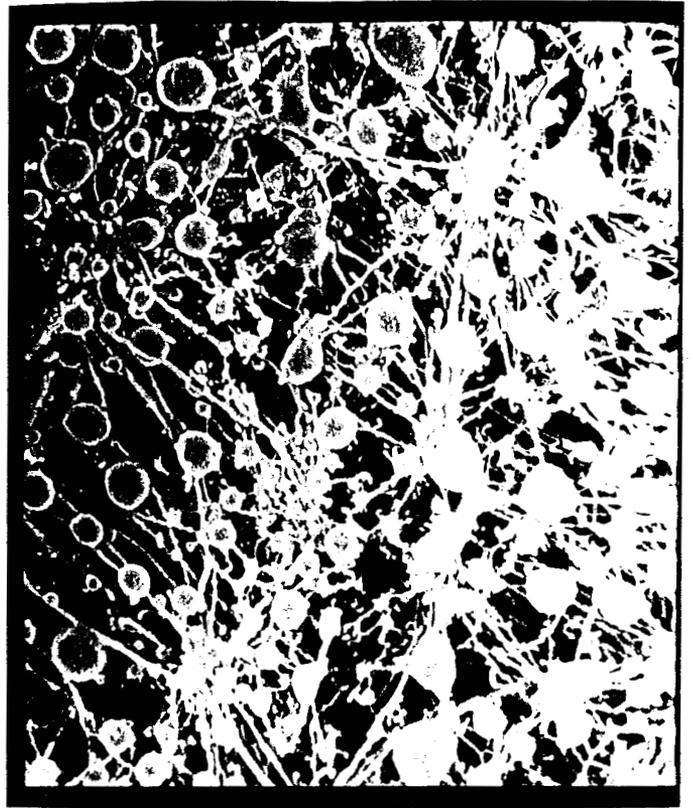


Figure 39 : Courbe de répartition des particules (Cliché 14)



1 μm

Cliché 13 :



5 μm

Cliché 14 :

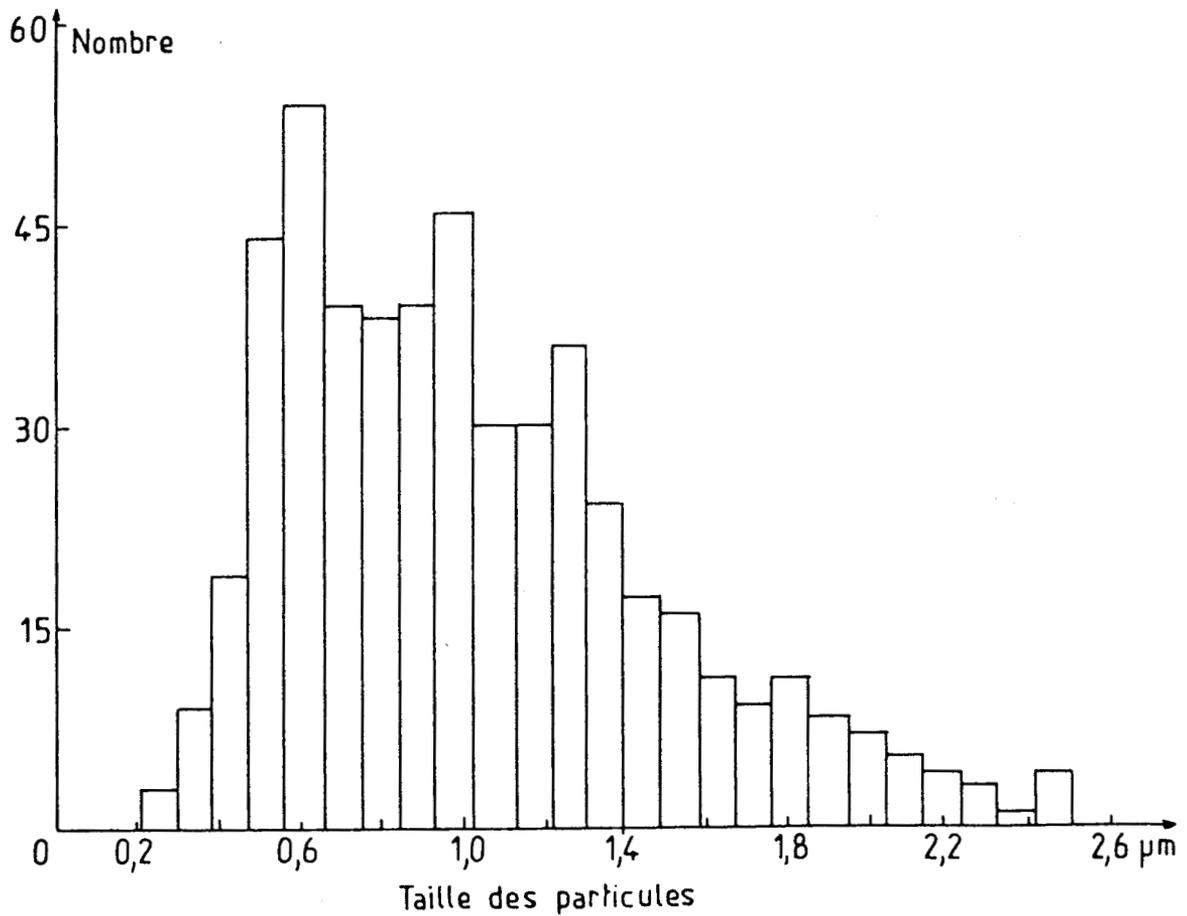
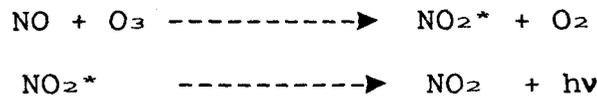


Figure 40 : Courbe de répartition des particules (Cliché 13)

5 - RAPPEL DES CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE AC30M

51 - Principe

L'analyse des oxydes d'azote est basée sur la réaction de chimiluminescence du monoxyde d'azote NO de l'air avec l'ozone produit par un ozoneur :



la réaction entre NO et l'ozone donne du NO₂ électroniquement excité. Celui-ci émet de la lumière dans la région 600 - 3000 nm avec un maximum en intensité près de 1200 nm.

En présence d'excès d'ozone, l'intensité des émissions varie linéairement avec la concentration en NO (1 ppb - 10⁴ ppm) (93).

Les analyseurs commerciaux mesurent aussi NO₂ par une conversion préalable en NO (sur charbon ou acier à haute température, convertisseur au molybdène...). Les grands avantages de cette technique sont sa haute précision, sa réponse sélective à NO, sa gamme de sensibilité de l'ordre du ppb, sa linéarité sur une gamme de concentration de 0 à 10⁶ ppb et son temps de réponse relativement court (94).

La voie NO₂ est plus criticable comme on le verra par la suite.

52 - Description de l'analyseur d'oxydes d'azote

Dans nos premières approches, nous utilisons un analyseur commercial : l'AC30M d'Environnement SA. C'est un appareil tout automatique. Le prélèvement de l'échantillon est effectué par un tube téflon se raccordant à l'arrière de l'analyseur. La protection contre les poussières est assurée par un filtre téflon à l'arrière de l'appareil (cf schéma de principe figure 41). L'air, prélevé par une pompe placée en fin de circuit, est dirigé d'une part (voie NO_x) vers un four convertisseur, et d'autre part (voie NO) directement dans la chambre de réaction NO.

Le convertisseur est constitué d'une ampoule en verre pyrex contenant du molybdène pur en copeaux. Au contact de ce métal et à une température voisine de 350°C, les molécules de NO₂ se dissocient en NO et O₂; l'oxygène ainsi généré est retenu instantanément par le catalyseur avec lequel il entre en réaction pour former de l'oxyde de molybdène (MoO₂).

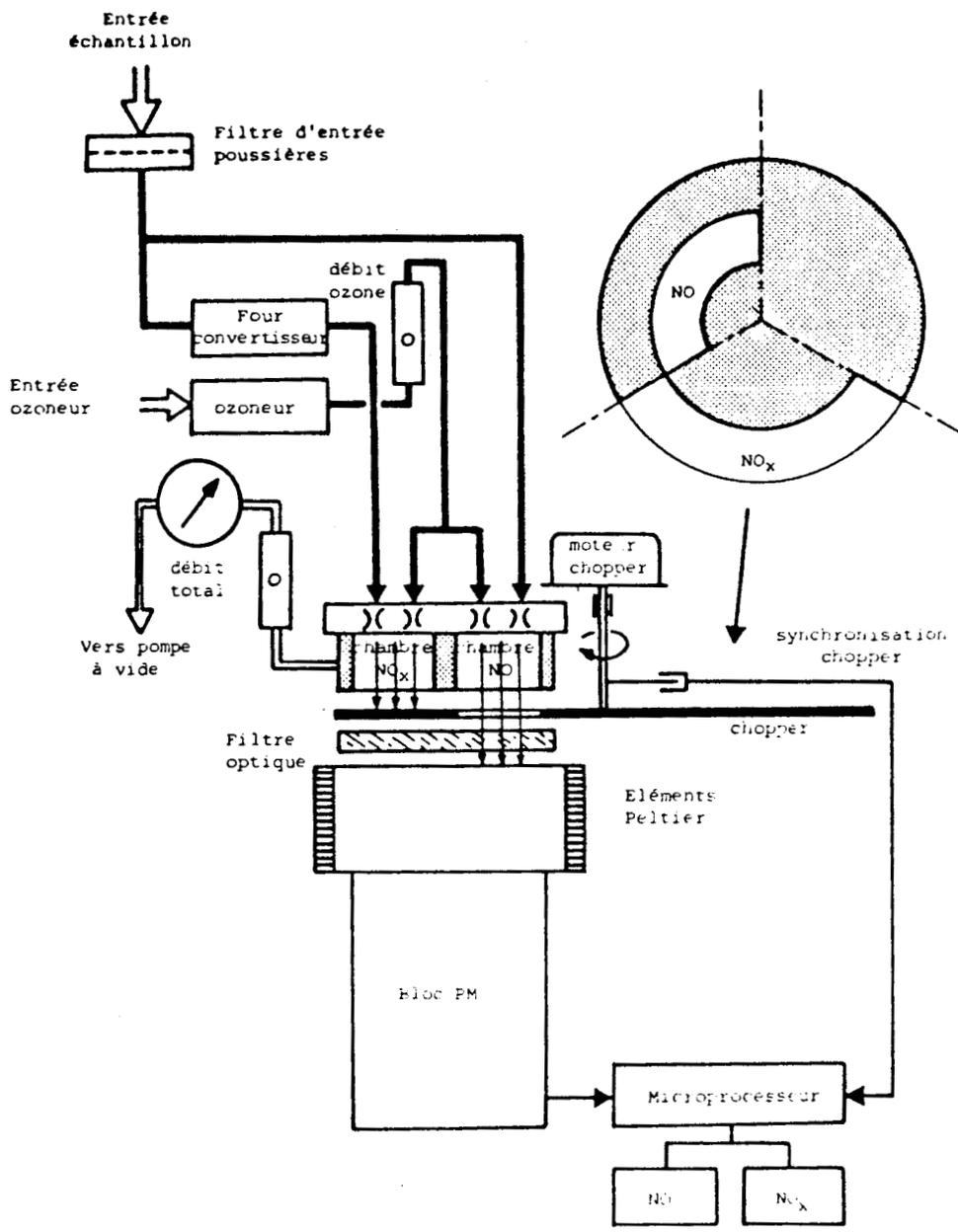


Figure 41 : Schéma de principe de l'analyseur d'oxydes d'azote AC30M

L'air (voie NO_x) après traversée du four convertisseur (réduction NO₂ en NO) est introduit dans la chambre de réaction NO_x.

L'ozone, nécessaire à la réaction de chimiluminescence, est produit par l'ozoneur dans lequel circule en permanence de l'air ambiant. L'air desséché sur silicagel passe entre deux électrodes où l'on applique une très grande ddp et est ainsi oxydé et transformé par partie en ozone.

La présence d'humidité dans l'ozoneur faciliterait la formation d'acide nitrique (action conjuguée de NO + O₃ + H₂O). L'air ozonisé est introduit dans chacune des chambres de réaction.

La réaction de chimiluminescence qui a eu lieu dans chacune des chambres de réaction (en dépression 55 cm Hg) se produit lorsque les molécules d'ozone et de NO sont en contact.

Les deux chambres de réaction sont vues par un même tube photomultiplicateur de haute sensibilité évitant ainsi les inconvénients dus à l'emploi de 2 tubes PM différents. Un chopper comportant 3 zones (NO - NO_x - Zéro) tourne à grande vitesse devant le tube PM qui voit ainsi successivement, et ce plusieurs fois par seconde, la chambre de réaction NO, puis la chambre de réaction NO_x, puis le noir. Ainsi à chaque tour complet du chopper est effectué un zéro électrique, correspondant au courant d'obscurité du tube PM, dont la prise en compte dans le traitement du signal supprime toute possibilité de dérive de ce dernier.

Un filtre passe-haut placé entre le chopper et le tube photomultiplicateur permet d'éliminer les émissions dues aux interférences se situant en dessous de 610 nm.

Le signal du tube PM est préamplifié puis traité par un microprocesseur qui effectue notamment le calcul des moyennes des valeurs de mesure, la différence des signaux NO_x et NO correspondant au signal NO₂. La voie NO est calibrée à l'aide d'une bouteille (Air liquide - Alphagaz) étalon de NO à 8 ppm dans N₂ en respectant les conditions de débit. Quant à la voie NO₂, elle est calibrée par simple équilibrage par rapport à la voie NO à l'aide des roues codées. La stabilité de tels mélanges étant d'autant plus importante que la teneur en NO est élevée, on utilise la gamme de mesure 0-10 ppm. La grande linéarité de la réaction de chimiluminescence permet d'utiliser, sans erreur d'après les constructeurs, la gamme la plus basse 0 - 1 ppm pour des mesures dans l'air ambiant.

53 - Interférences

Donc, d'après les fabricants, le signal NO_x serait la somme NO + NO₂, ceci n'est que théorie car l'expérience montre qu'il y a de nombreuses interférences. Nous mêmes, nous avons étudié la réponse de l'appareil à diverses espèces azotées;

l'AC30M répond à toutes ces espèces plus ou moins dans les conditions proposées par Environnement SA comme on le verra paragraphe 7. Nous en avons d'ailleurs tiré profit pour la suite de nos travaux. Il s'agit de toutes celles qui sont converties par le molybdène. Ces problèmes d'interférences apparaissent déjà un peu dans la littérature :

Spicer et Coll (64) avaient déjà remarqué au moyen d'essais restreints que l'acide nitrique et le P.A.N. répondaient quantitativement sur la voie NO_x.

Winer et Coll (94) quant à eux, affirment que l'appareil ne mesure pas seulement NO₂, mais que celui-ci répond à peu près quantitativement au P.A.N. et à une variété de nitrate et nitrite organiques. (CH₃NO₂, CH₃NO₃, n-propylnitrate), composés qui, par décomposition thermique dans le convertisseur, dans les conditions de fonctionnement de l'appareil, donnent du NO. Mais, par contre, ils ne répondraient pas quantitativement à des composés comme l'acide nitrique et le nitroéthane.

On a aussi observé des interférences dans les mesures des NO_x de la part des halocarbones, mais dans le cas d'un analyseur avec un convertisseur au carbone (95).

Grosjean et Harrison (96) ont trouvé des réponses à des polluants organiques de l'air divers et en ont conclu que les composés organosulfurés (CH₃SH, (CH₃)₂S, (CH₃CH₂)₂S) interfèrent avec NO (voie froide) tandis que d'autres interfèrent avec NO₂ : l'acide nitrique, méthyl nitrate, peroxyacétyl nitrate, N₂O₅, certains aromatiques nitrés (nitrocrésol) et des composés chlorés (ClNO_x). Ceux-ci utilisent le convertisseur au molybdène à 450°C.

Le constructeur conseille d'utiliser une température de convertisseur inférieure à 350°C, car NH₃ tend à se convertir en NO à des températures plus élevées (97). Dans les publications de Zafiriou et Coll (98) il s'agit encore d'interférences dues à des composés sulfurés : H₂S, le diméthyl sulfide donne du SO₂ excité quand il réagit avec l'ozone, et peut donc donner une réponse. Ils ajoutent que des composés riches en électrons comme les oléfines telles que le 2,3 diméthyl-2 butène réagissent avec l'ozone mais trop lentement pour interférer avec NO, mais que par contre des composés sulfurés comme H₂S, les mercaptans, les mono et disulfides, ont les propriétés chimiques requises pour interférer.

Il existe donc en fait deux sortes d'interférences : la plus faible qui correspond aux corps qui réagissent avec O₃ par chimiluminescence et qui interfèrent positivement avec la voie NO, et la plus grande qui correspond aux composés nitrés qui interfèrent positivement avec la voie NO₂ parce qu'ils peuvent être réduits en NO dans le convertisseur à chaud.

On peut, en conclusion, rejoindre Winer et Coll (94) qui disent que la voie NO_x d'un analyseur d'oxydes d'azote commercial à chimiluminescence donne une bonne approximation de la mesure des composés azotés totaux et non simplement la somme NO et NO_2 .

Nous nous proposons donc, dans un second temps, d'étudier la réponse de l'appareil aux différents composés azotés que l'on rencontre dans l'atmosphère en majorité, en jouant sur la température du convertisseur de l'AC30M quelque peu modifié, et d'en tirer profit pour la suite de nos travaux.

54 - Modifications de l'analyseur AC30M

Deux modifications essentielles ont été apportées :

- Tout d'abord, l'électronique a été modifiée de façon à pouvoir faire varier à volonté la température du convertisseur de l'ambiante jusqu'à 500°C ,

- Par ailleurs, nous avons aménagé la possibilité de travailler avec un convertisseur contenant des billes de verre au lieu de molybdène, afin de pouvoir distinguer l'effet thermique de l'effet catalytique.

De plus, dans certains cas, nous avons placé en série, avant l'analyseur, un four en silice dont la température pouvait varier de l'ambiante à 800°C .

6 - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Nous avons voulu étudier le comportement de NH_4NO_3 à la chaleur à la thermobalance afin d'extrapoler les résultats quant à l'utilisation du convertisseur (effet thermique) ou d'un four annexe.

Programmation de température :

Vitesse de programmation	Début décomposition	Fin décomposition
0,5°C/min	100°C	195°C
5,0°C/min	125°C	245°C
10,0°C/min	150°C	255°C
20,0°C/min	150°C	280°C
50,0°C/min	190°C	320°C
100,0°C/min	200°C	350°C

Ces essais ont été faits sur des échantillons de nitrate d'ammonium commercial en cristaux préalablement pilés, d'environ 3,5 mg sous un flux d'air de 3 l/h (conditions imposées par l'appareil) (figure 42).

Quand la vitesse de programmation augmente, on observe un décalage du phénomène vers les hautes températures. Ceci s'explique par une moins bonne transmission de la chaleur au travers des cristaux de NH_4NO_3 à des grandes vitesses de programmation.

Dans tous les cas, l'échantillon se décompose en une seule étape (un seul palier) et totalement. Il n'y a pas de résidu solide (position finale de l'enregistreur sur $m = 0$). Ceci est essentiel dans le cas où on utilise le convertisseur car un dépôt (résidu ou décomposition incomplète) pourrait perturber le fonctionnement du molybdène. NH_4NO_3 semble donc se décomposer en des produits gazeux.

Simulation d'entrée des particules dans un four chaud :

Le four de la thermobalance fonctionne maintenant en isotherme, on introduit subitement l'échantillon. On peut alors observer que la perte de masse est pratiquement instantanée et complète. NH_4NO_3 dans ces conditions (à 350°C ou à 450°C) est totalement décomposé en un temps extrêmement court, d'autant plus court que la température du four est grande (figure 43). Ces températures sont celles auxquelles travaille l'AC30M.

Essai sur des échantillons de nitrate particulaire provenant du nébuliseur (figure 44) :

Nous avons récolté du nitrate d'ammonium particulaire sur un filtre en téflon à la sortie du nébuliseur contenant une solution à 10 g/l pendant plus d'une heure. Ensuite nous avons gratté et posé le NH_4NO_3 ainsi recueilli directement dans la

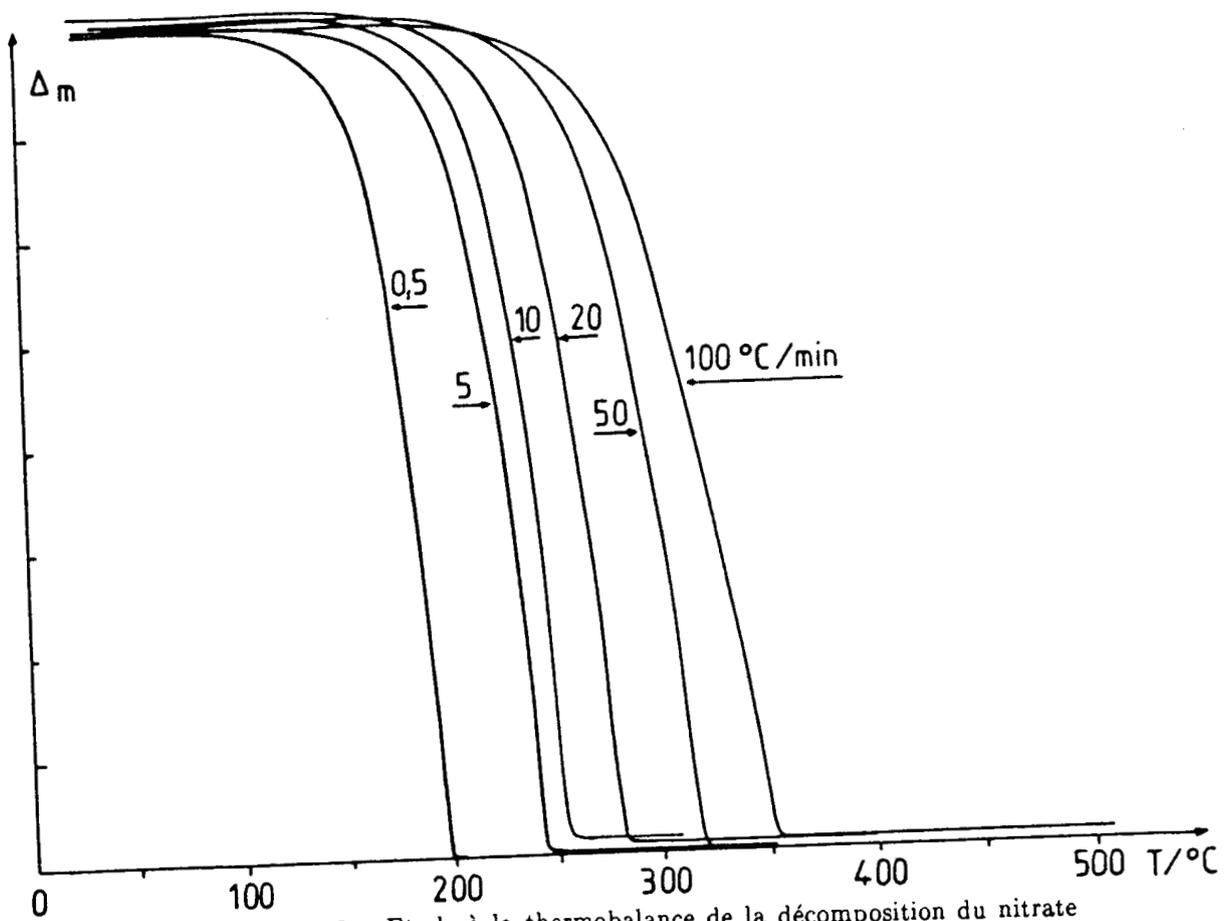


Figure 42 : Etude à la thermobalance de la décomposition du nitrate d'ammonium en fonction de la vitesse de programmation

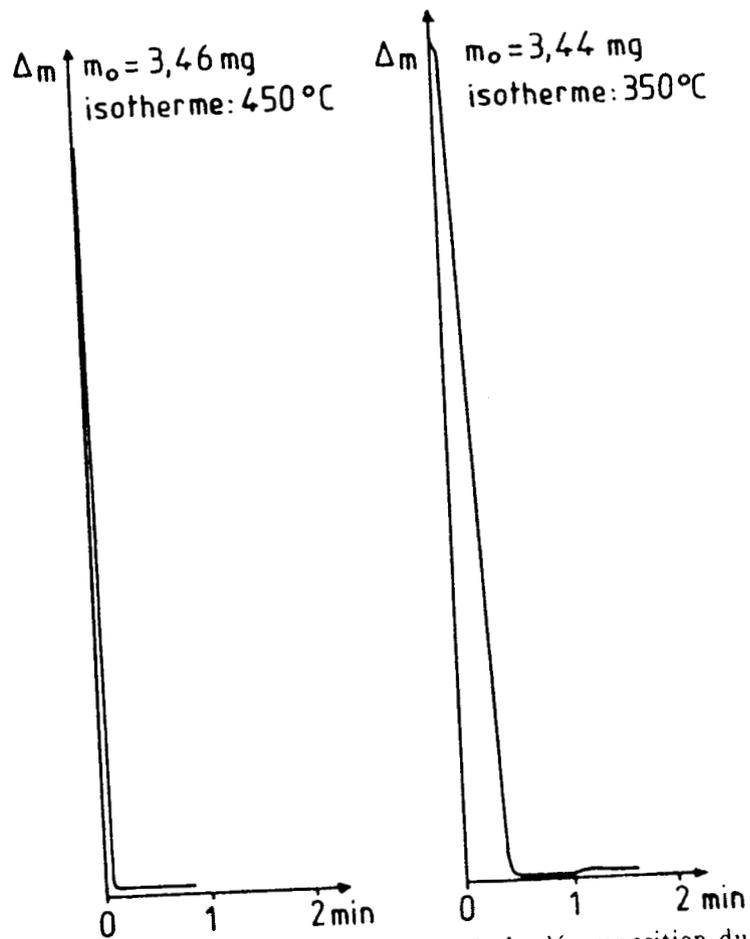


Figure 43 : Etude à la thermobalance de la décomposition du nitrate d'ammonium porté dans un four à haute température

nacelle. Le NH_4NO_3 étudié se trouve être plutôt des amas de particules (cf étude granulométrique) à cause du temps de récolte trop grand et une trop grande concentration, (il nous fallait un échantillon d'environ 3,5 mg). La décomposition commence alors vers 75°C et se termine vers 195°C (-a-).

Nous avons donc dû changer de procédure afin de se rapprocher le plus possible du comportement du nitrate particulaire. Nous avons récolté le nitrate sur un filtre à la sortie du nébuliseur contenant une solution à 1 g/l. Le dépôt n'est plus visible à l'oeil nu. Nous avons découpé un petit carré de filtre et nous l'avons déposé dans la nacelle, nous étudions ensuite le dépôt à la thermobalance (-c-). Avant, nous avons effectué un essai témoin -b- simplement en passant un morceau de filtre neuf à la thermobalance. Celui-ci est stable jusqu'à 200°C , ensuite il y a oxydation et décomposition du P.E. (rappelons en effet que le filtre est composé d'une fine couche de téflon sur un support de polyéthylène). Ceci se passant après 200°C , ce n'est donc pas gênant pour l'étude du comportement de NH_4NO_3 , on peut donc observer trois étapes dans -c- :

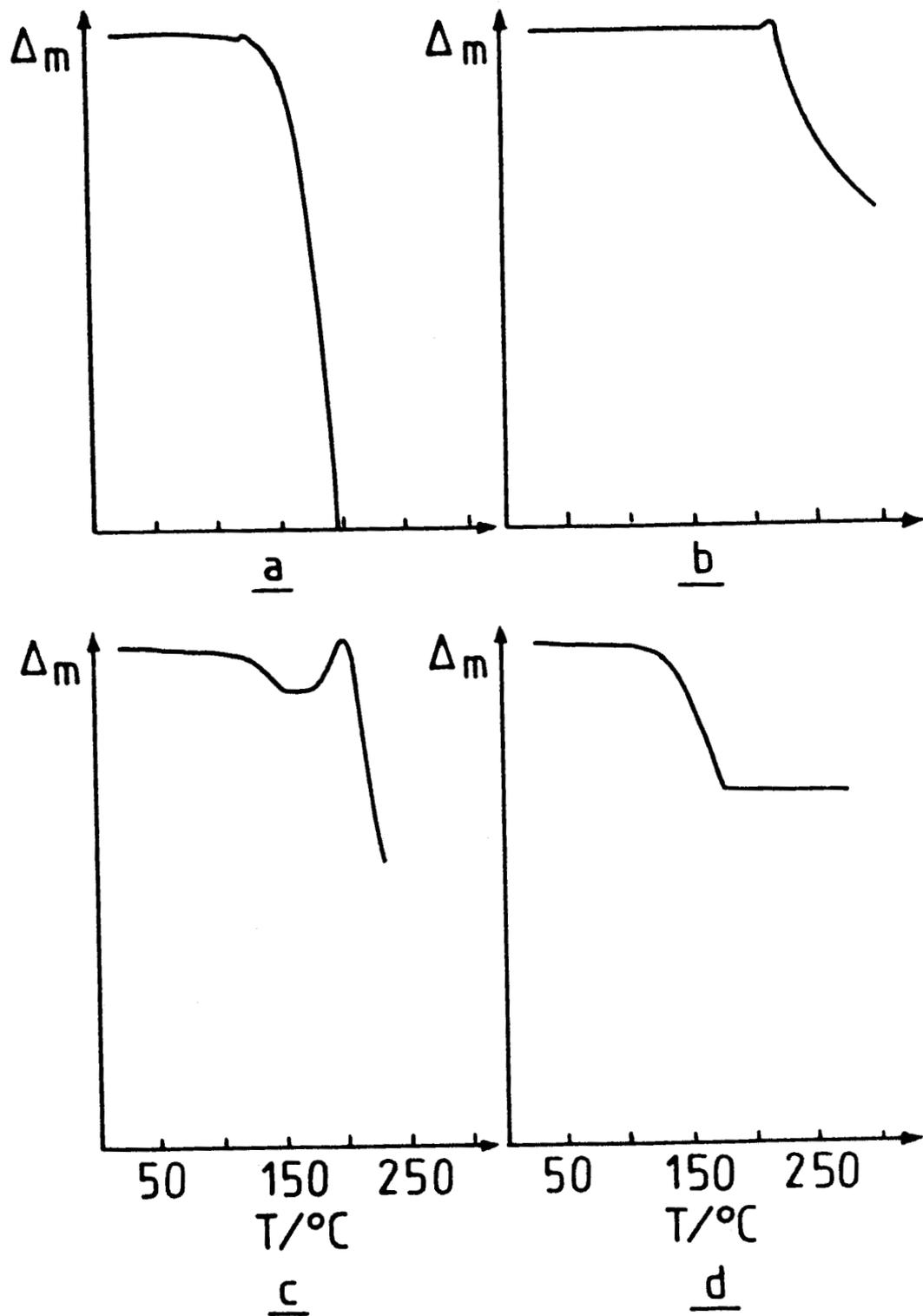
- entre $50 - 150^\circ\text{C}$, décomposition de NH_4NO_3 , celle-ci commence vers 50°C probablement selon la dissociation $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$
- entre $150 - 200^\circ\text{C}$, oxydation (P.E.) accentuée par un changement d'échelle,
- à des températures supérieures à 200°C , décomposition du P.E. .

Cette décomposition du P.E. n'est possible qu'en présence de l'oxygène de l'air, aussi notre dernier essai a été fait sous azote -d-. On n'observe plus que la dissociation de NH_4NO_3 entre 50 et 175°C .

En conclusion, plus les particules de NH_4NO_3 sont petites, plus celles-ci se décomposent et se volatilisent à basse température. Ceci peut en partie expliquer les artéfacts lors du piégeage des nitrates sur des filtres, même à des températures proches de l'ambiante. De plus, nous ne devrions pas rencontrer de problème quant à la dégradation complète des nitrates dans un four ou convertisseur (au-delà de 200°C).

Enfin, tout ceci est en corrélation avec ce qu'on trouve dans la littérature : les hollandais (63) prétendent qu'à la température de 150°C , NH_4NO_3 est décomposé totalement et rejette de l'acide nitrique.

D'après Yoshizumi et Coll (99), à 50°C une petite quantité de nitrate est évaporée, puis l'évaporation augmente quand la température augmente, avec un maximum à 160°C . D'après eux, la dissociation de NH_4NO_3 en NH_3 et HNO_3 est la réaction prédominante et sa décomposition en NO est négligeable dans ces conditions (160°C , 30 min, 1 l/min).



- a. NH_4NO_3 particulaire déposé dans la nacelle
- b. Filtre téflon (témoin)
- c. NH_4NO_3 sur filtre téflon
- d. Idem sous azote

Figure 44 : Comportement du nitrate d'ammonium particulaire à la chaleur

7 - ETUDE DE LA REPONSE DE L'ANALYSEUR AC30M A CHAQUE ESPECE ETU-
DIEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA NATURE DU CONVER-
TISSEUR SANS FOUR AUXILIAIRE EN SERIE

71 - Réponse à HNO₃

La variation du "signal NO₂" en fonction de la température du convertisseur à molybdène est représentée figure 45. On remarque qu'à la température de travail "commerciale" la réponse est importante; de plus, à 30°C on a un faible signal résiduel probablement dû aux 5 à 7 % de NO₂ présents dans HNO₃; en effet, si on dispose sur la ligne un filtre en nylon qui est connu pour retenir quantitativement HNO₃, le signal persiste.

L'utilisation d'un convertisseur en verre balayant la même gamme de température donne un signal négligeable (9 ppb à 507°C, température maximale de travail).

Spicer et Coll (64) affirmaient déjà qu'HNO₃ répondait quantitativement pour une humidité relative de 50 % mais qu'à des taux d'humidité plus élevées, la réponse variait. Des essais plus précis d'hygrométrie seront à faire ultérieurement pour compléter cette étude.

72 - Réponse aux nitrates particuliers

Le nitrate d'ammonium a un comportement représenté sur la figure 46. Avec le convertisseur à molybdène le "signal NO₂" important à 500°C, passe par un minimum vers 375°C, un maximum faible vers 225°C, et donne un signal nul à 30°C. Le convertisseur en verre donne un faible signal qui devient nul en dessous de 340°C (aérosol généré à partir d'une solution de nitrate à 0,6 g/l). NaNO₃ (qu'on peut trouver en atmosphère marine) donne un "signal NO₂" représenté sur la figure 47, à savoir une décroissance continue qui conduit à une réponse presque nulle à 30°C (aérosol préparé à partir d'une solution de NaNO₃ de 1 g/l), l'usage d'un convertisseur en verre donne un signal pratiquement inexistant (au maximum 5 ppb à 530°C).

Le chlorure d'ammonium donne un "signal NO₂" qui devient nul à température inférieure à 400°C (figure 48). On peut donc penser que dans le cas de sels d'ammonium la partie ammoniacale donne un signal à température élevée, la partie nitrique donnant un signal à température plus basse; le nitrate d'ammonium présente d'ailleurs une courbe à deux régions, qui doit résulter de la superposition des deux régimes de décomposition.

Notons aussi que NH₄Cl ne donne pas de signal sous azote ou faiblement, cela semble montrer que pour que NH₄⁺ soit converti dans le convertisseur en oxydes d'azote, il faut la présence d'oxygène de l'air en plus du catalyseur, comme pour NH₃.

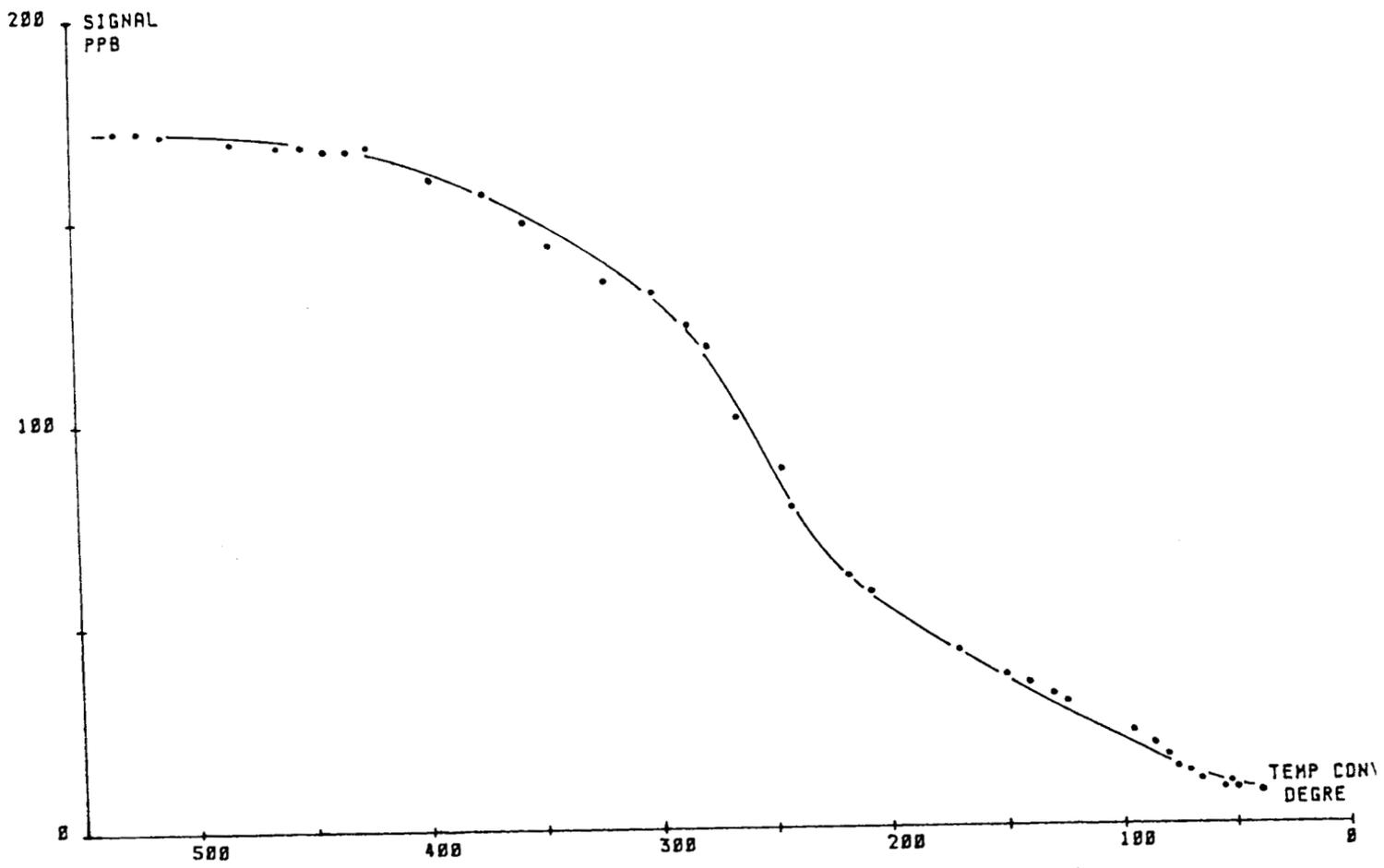


Figure 45 : Réponse de l'acide nitrique sur convertisseur molybdène

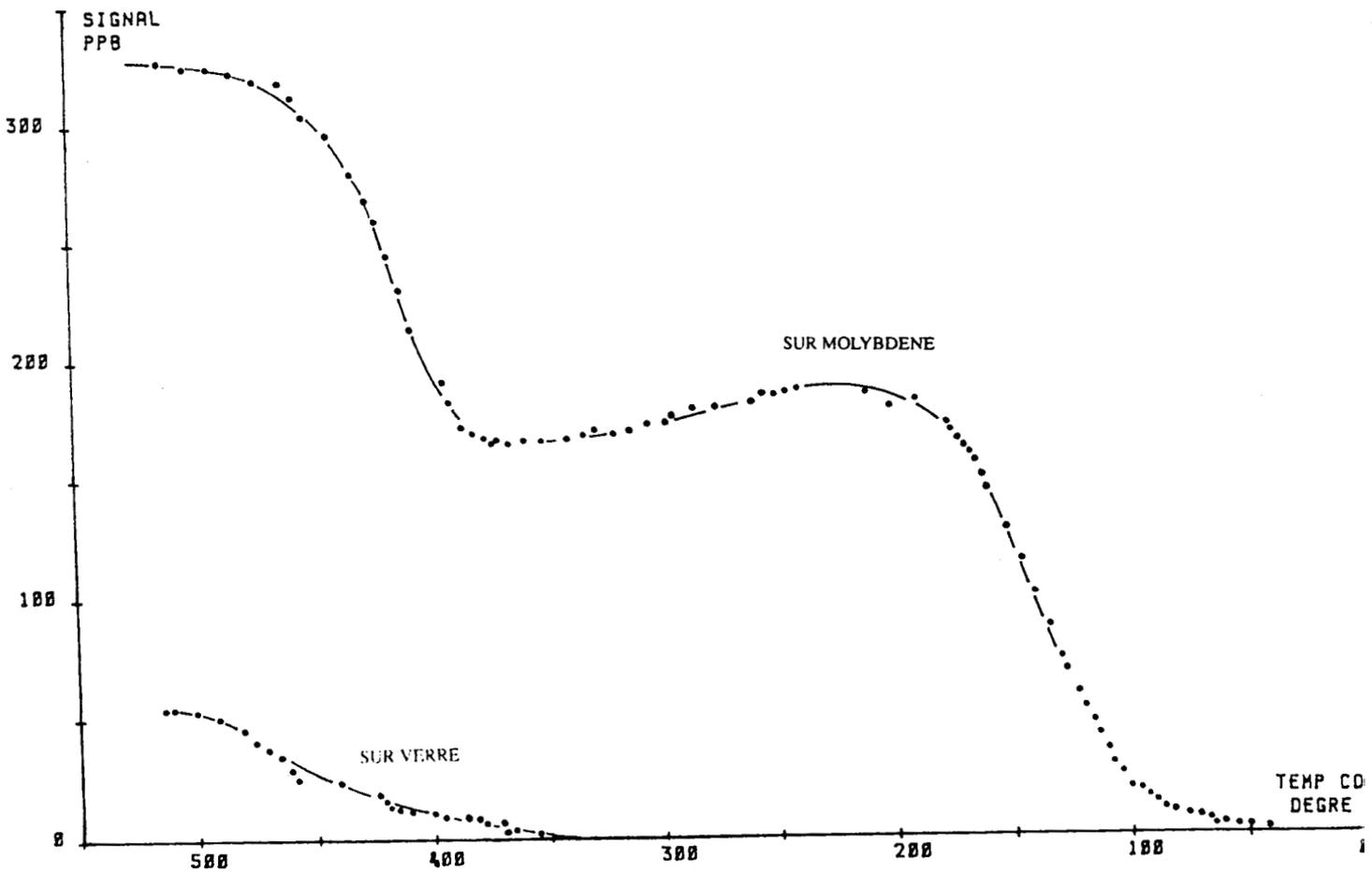


Figure 46 : Réponse du nitrate d'ammonium

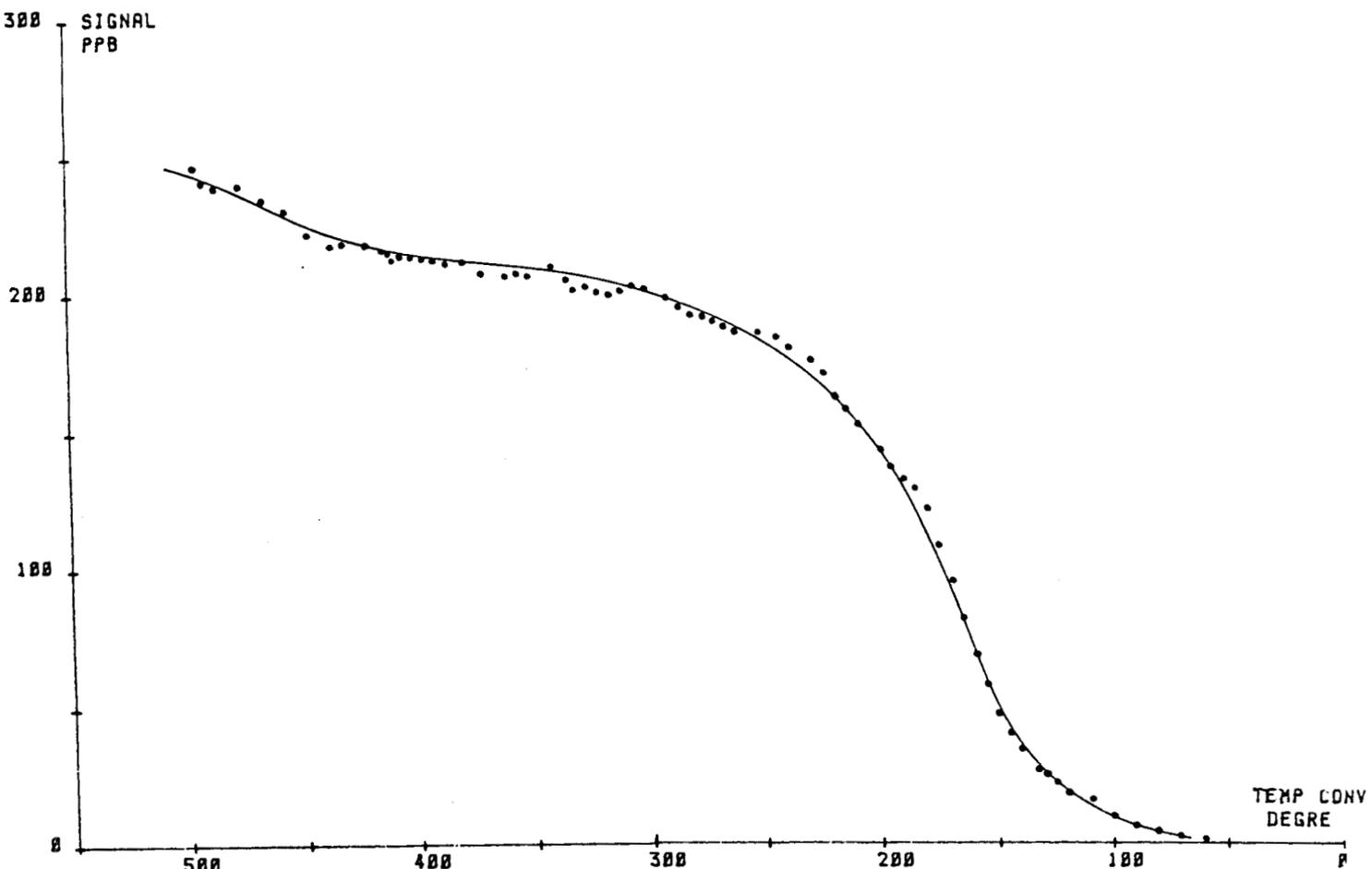


Figure 47 : Réponse du nitrate de sodium sur convertisseur molybdène

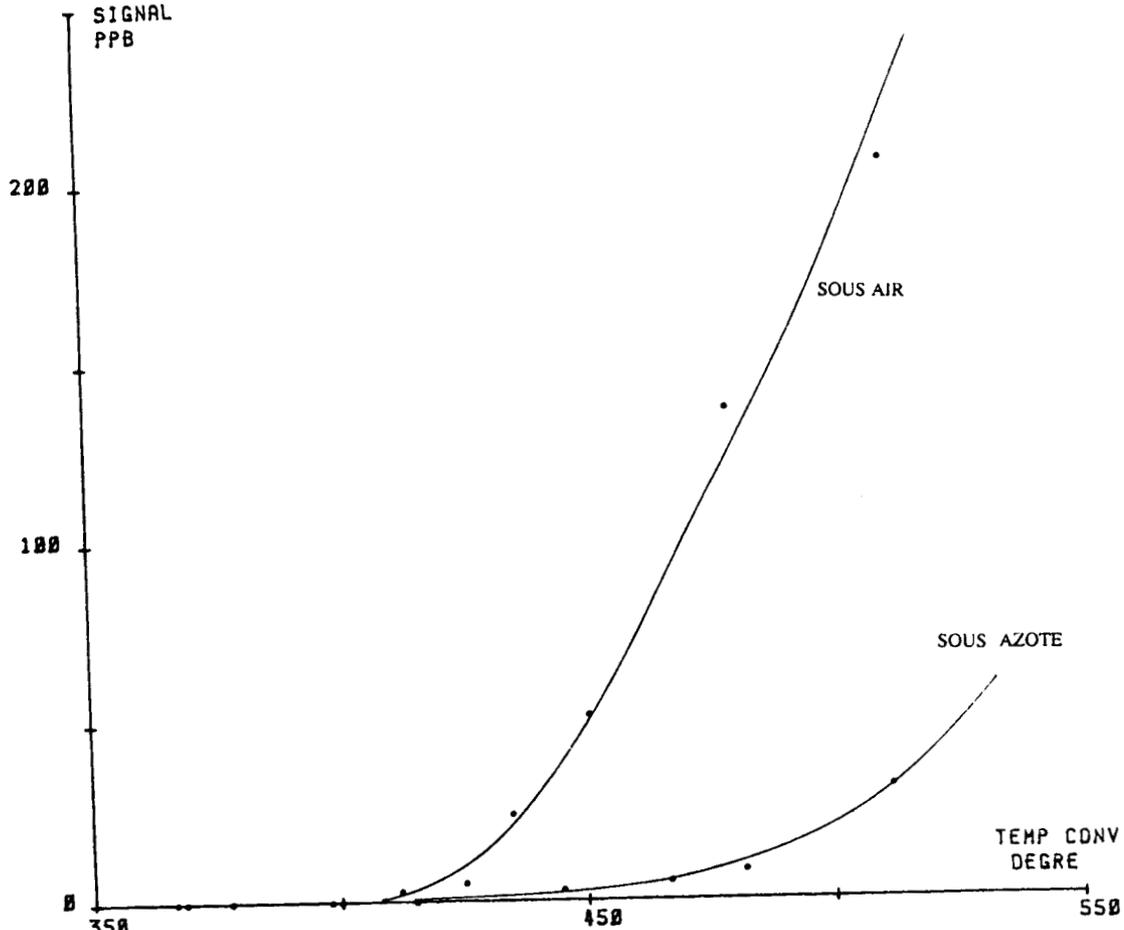


Figure 48 : Réponse du chlorure d'ammonium sur convertisseur molybdène

73 - Réponse à l'acide nitreux

Sur la figure 49 on constate que ce corps, sur convertisseur à molybdène, donne une réponse légèrement décroissante, mais toujours forte à 30°C, avec convertisseur à billes de verre, le signal est plus faible, et devient nul à température inférieure à 150°C. Tout ceci est en accord avec le fait qu' HNO_2 est un corps instable.

74 - Réponse à l'ammoniac

Sur la figure 50 on voit que NH_3 ne donne aucune réponse sur le convertisseur à molybdène à température inférieure à 350°C; la courbe supérieure de cette figure donne la variation du "signal NO_2 " quand le système est alimenté avec de l'air zéro comme gaz porteur. La courbe inférieure donne cette même réponse quand le gaz porteur est de l'azote : on obtient quand même un signal, indiquant la présence de NO , malgré l'absence d'air. NH_3 ne donnant aucun signal sur la voie froide, donc ne réagissant pas avec O_3 , ceci ne peut s'expliquer que par la présence de vapeur d'eau ou éventuellement d'air dissous dans l'eau de la solution, conduisant à la formation de NO . Ceci peut aussi être un signal résiduel dû au décrassage du four aux hautes températures. L'utilisation d'un convertisseur à billes de verre ne donne aucun signal qu'elle que soit la température.

Rappelons d'ailleurs que les fournisseurs de l'AC30M ont fixé la température de convertisseur à 350°C afin justement d'éliminer les interférences possibles dues à NH_3 .

75 - Réponse au P.A.N.

La figure 51 montre que ce corps donne un signal presque constant de 500°C à 200°C sur convertisseur au molybdène, avec ensuite une descente marquée jusqu'à 30°C. Le convertisseur à billes de verre ne délivre aucun signal à température inférieure à 300°C environ.

Nous avons déjà eu l'occasion de parler de son instabilité thermique (Chapitre I). Pour Fortunat et Coll (100), le P.A.N. entrant dans le convertisseur de l'analyseur chauffé à 310°C est entièrement converti en NO et est détecté comme un composé NO_x . Cependant, il est aussi possible que des produits formés pendant la synthèse, ou des produits de décomposition tels que MeNO_3 et EtNO_3 ou EtNO_2 , ou encore NO et NO_2 soient aussi détectés, notre source de P.A.N. gazeux ayant pour origine un barbotage dans la solution de synthèse. L'étalonnage absolu semble montrer que la contribution de ces impuretés au signal est négligeable

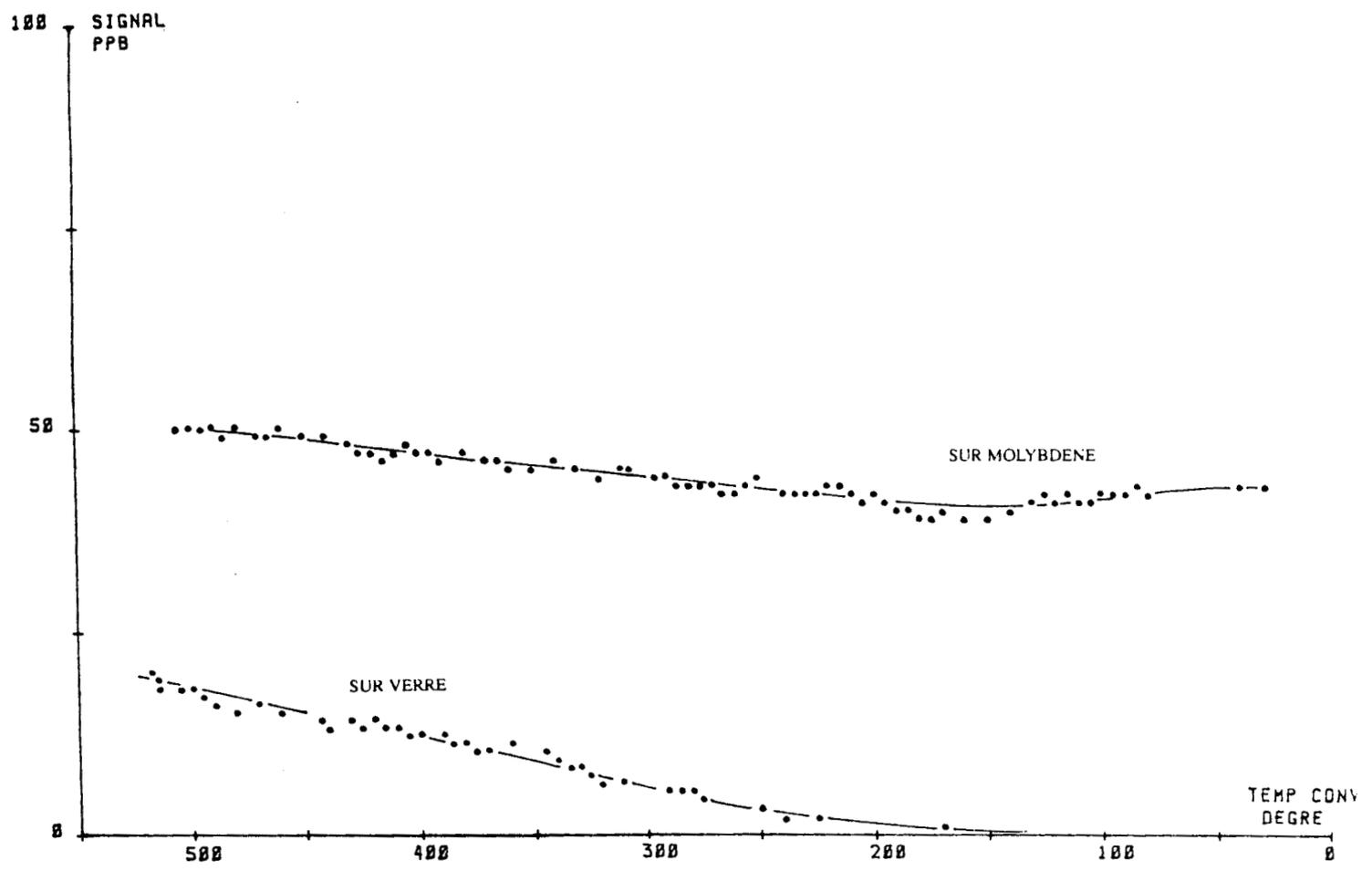


Figure 49 : Réponse de l'acide nitreux

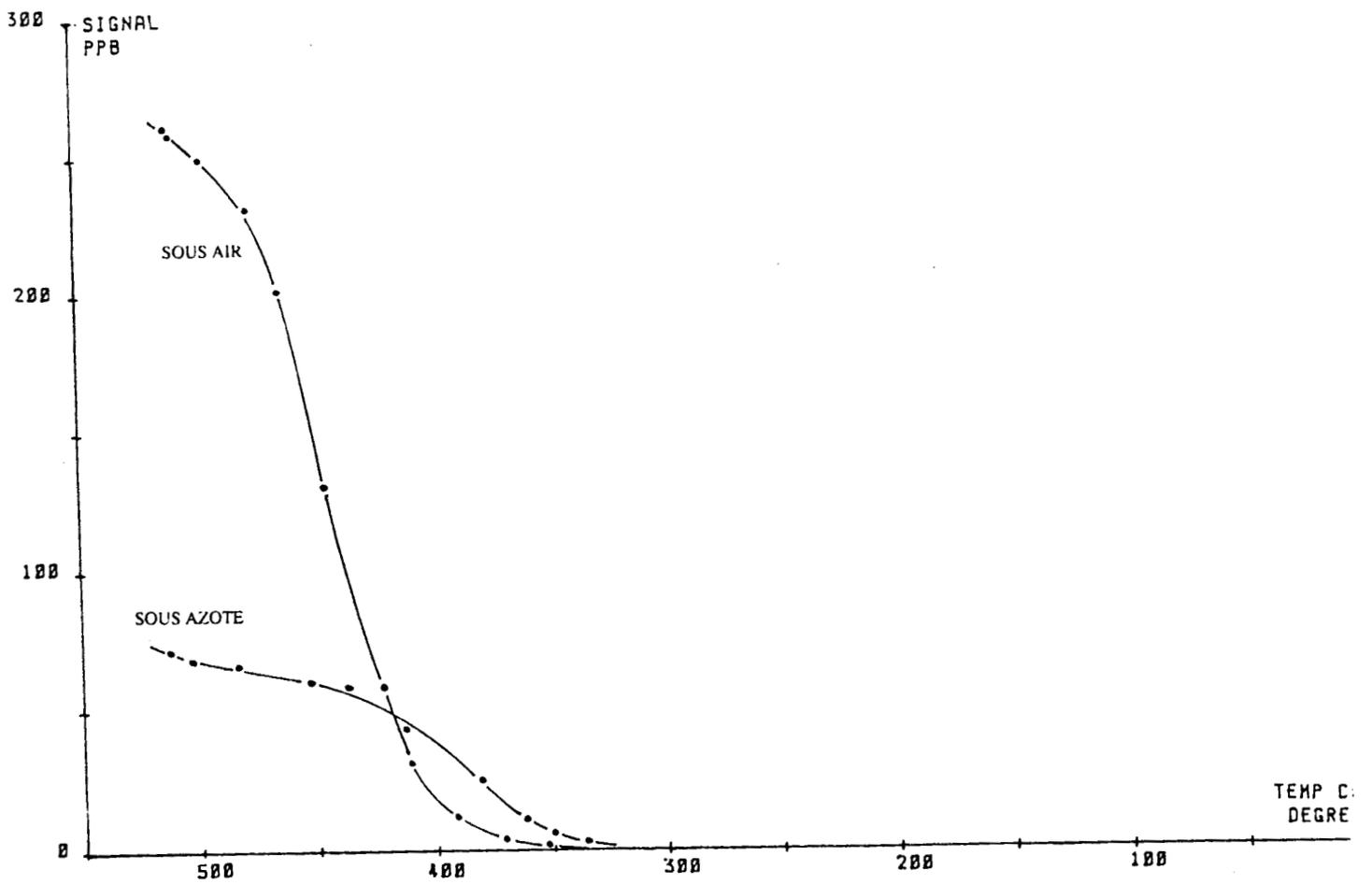


Figure 50 : Réponse de l'ammoniac sur convertisseur molybdène

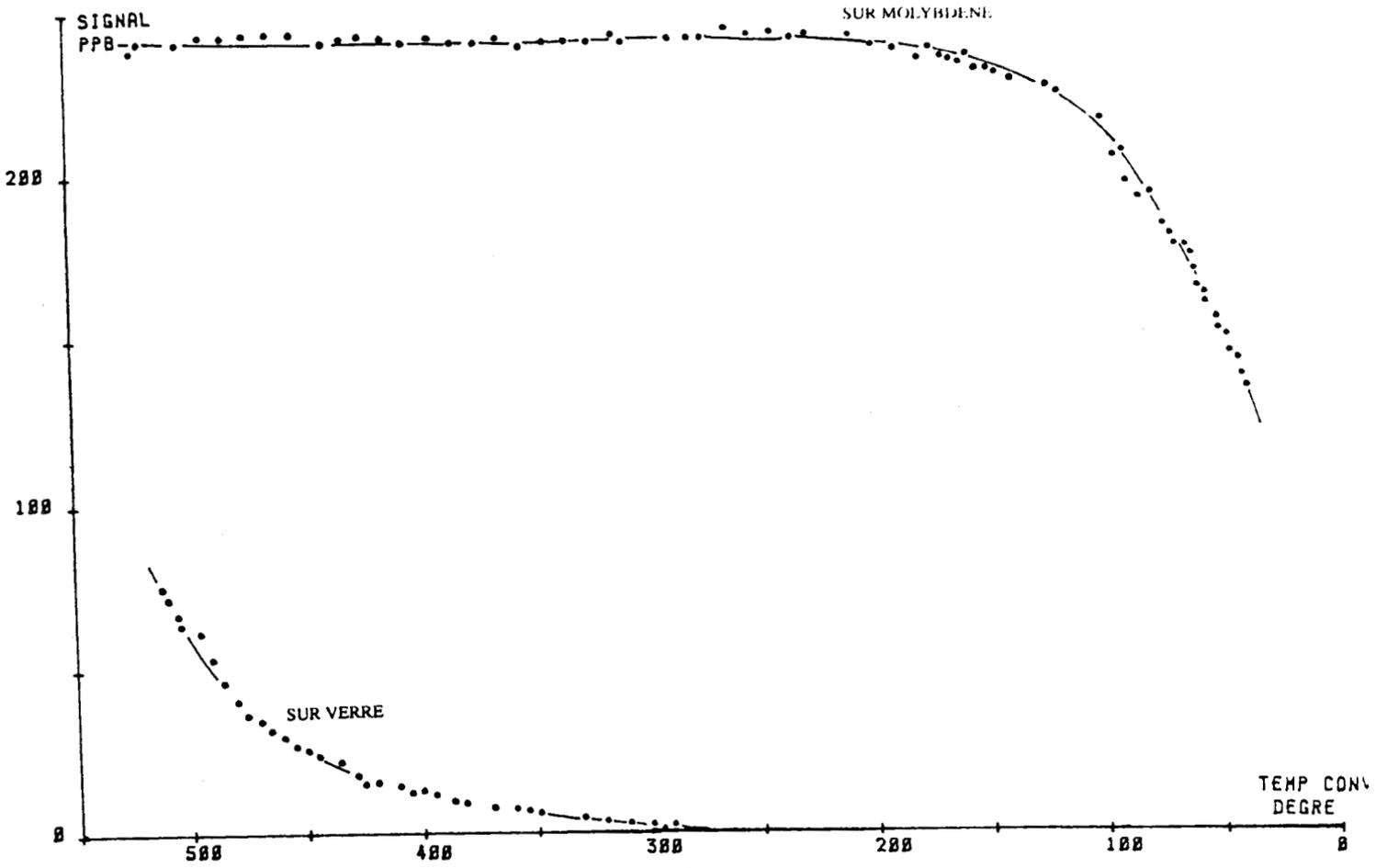


Figure 51 : Réponse du PAN

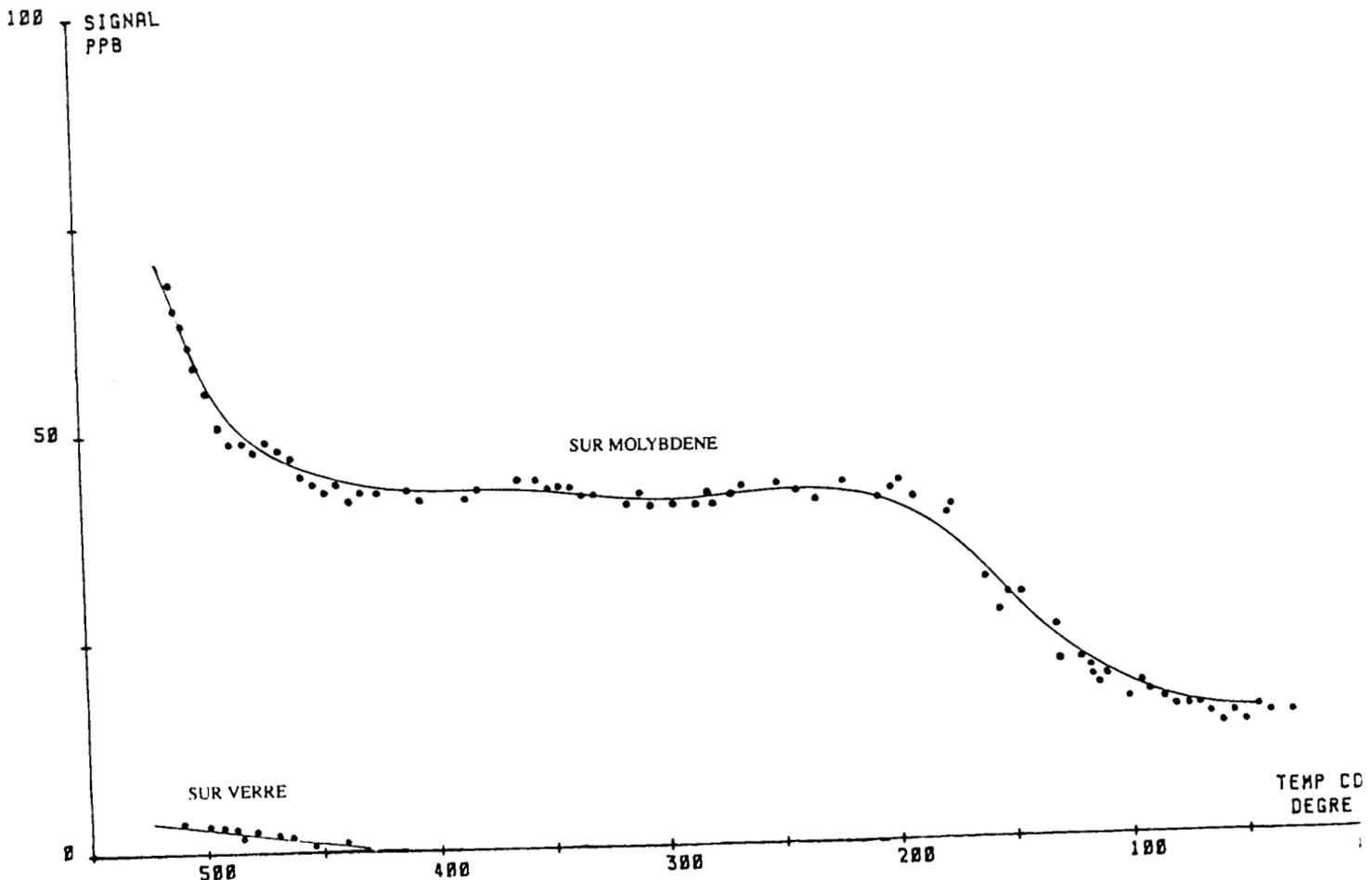


Figure 52 : Réponse du peroxyde d'azote

76 - Réponse à NO₂

La figure 52 indique que le peroxyde d'azote donne un signal à peu près constant entre 450 et 200°C, avec une décroissance à plus basse température suivie par un plateau de 75°C à l'ambiante. L'utilisation du convertisseur à billes de verre montre qu'aucun signal n'est décelable en dessous de 450°C.

La hausse du signal au dessus de 500°C pourrait être la conversion d'impuretés comme N₂O₃, mais il y en a sans doute fort peu.

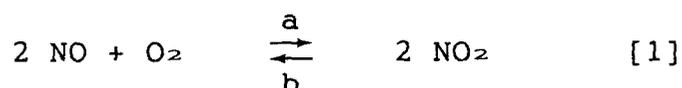
8 - ETUDE DE LA REPONSE DE L'ANALYSEUR AC30M A CHAQUE ESPECE ETU- DIEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU CONVERTISSEUR AVEC FOUR ANNEXE EN SERIE

Nous avons réalisé toute une série d'essais en plaçant en série avant l'AC30M un four auxiliaire indépendant, en silice, dont la température pouvait varier de l'ambiante jusqu'à 800°C.

81 - Réponse à HNO₃

La température du convertisseur à molybdène est fixée à 374°C. La figure 53 montre qu'en fonction de la température du four annexe le "signal NO₂" est presque constant de 30 à 400°C, il augmente ensuite et passe vers un maximum aux alentours de 500°C, température à partir de laquelle apparaît un signal NO sur la voie froide, ce NO étant sans doute dû à la décomposition thermique de NO₂ produit dans le four annexe.

Les oxydes d'azote, en fonction de la température, obéissent à l'équilibre :



la réaction devient totale dans le sens -a- pour des températures inférieures à 150°C, et dans le sens -b- pour des températures supérieures à 600°C. Mais le NO ainsi formé peut ensuite se retransformer dans le circuit en NO₂ en présence de l'oxygène de l'air.

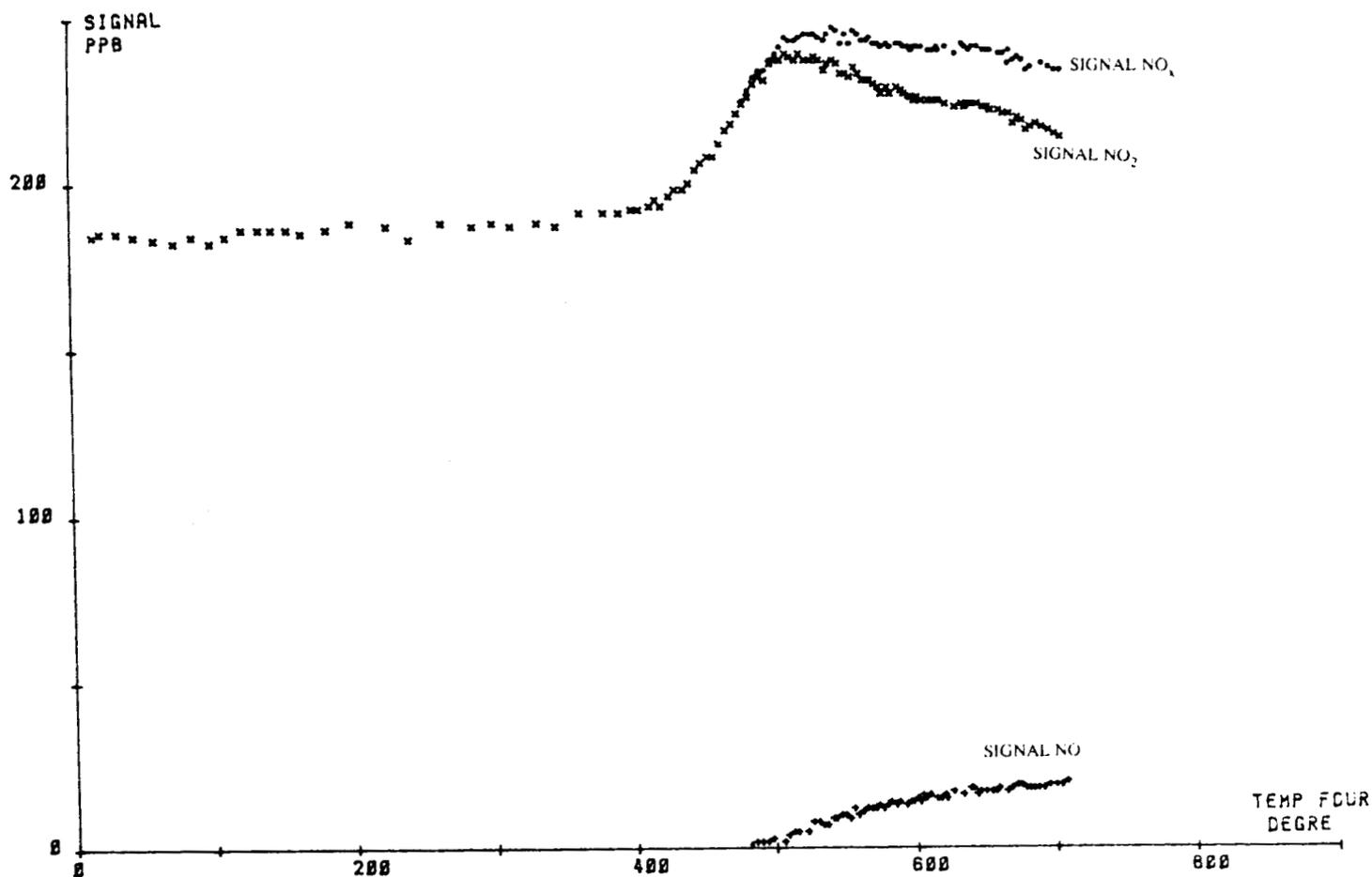


Figure 53 : Réponse de l'acide nitrique sur convertisseur molybdène à 374°C

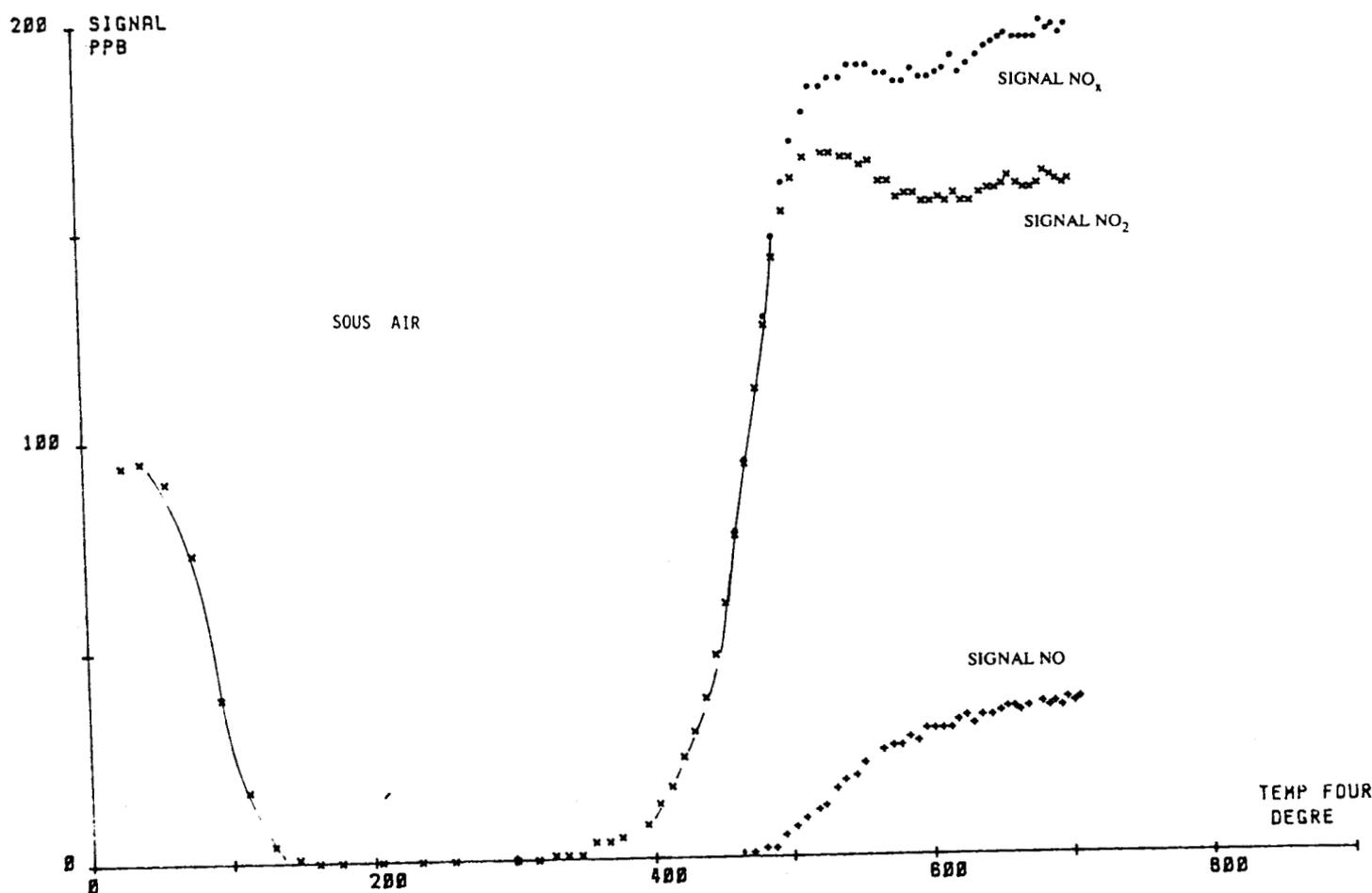


Figure 54 : Réponse du nitrate d'ammonium sur convertisseur molybdène à 367°C (sous air)

82 - Réponse aux nitrates particuliers

La figure 54 met en évidence un fait très intéressant : avec le convertisseur fixé à 367°C, pour une température de four annexe partant de 30°C il existe une zone, entre 150 et 300°C, où l'AC30M ne donne aucun signal. A partir de la température de 500°C pour le four annexe, il apparaît un signal NO sur la voie froide (aérosol préparé avec une solution de NH_4NO_3 à 0,6 g/l). Des essais ont montré que la décomposition de NH_4NO_3 entre 150 et 300°C donne vraisemblablement du N_2O , auquel l'AC30M est insensible. Par contre, à la même température, mais dans le cas d'une décomposition thermocatalytique sur du molybdène, on obtient un "signal NO_2 ".

NH_4NO_3 est décomposé par la chaleur suivant une réaction exothermique (101) dès une température estimée à 170-210°C. La réaction principale consiste dans la production de protoxyde d'azote et représente 98 % de la transformation entre 210 et 260°C : $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Vers 300°C apparaissent progressivement des vapeurs nitreuses (signal NO_x).

Nous avons injecté du N_2O gazeux dans l'AC30M (à l'aide d'une bouteille dont on chauffe la sortie car dans celle-ci N_2O est à l'état liquide). Nous avons ainsi confirmé que N_2O ne répond pas quelle que soit la température du convertisseur (excès de N_2O).

Pour NH_4NO_3 , c'est un résultat qui lui est propre et très intéressant, car il va nous permettre par la suite d'éliminer sa contribution au signal NO_x et de le doser par différence.

Enfin, la décomposition thermique de NH_4NO_3 sous azote (figure 54 bis) ou sous air diffère : tout d'abord, le signal NO est plus important sous azote; la réaction [1a] n'est plus possible.

Ensuite, on remarque que sous N_2 , le signal NO_x maximum est de 140 ppb, alors qu'il est de 200 ppb sous air.

La différence est peut être due à l'interférence de NH_4^+ qui ne donnerait une réponse que sous oxygène de l'air. Ce problème a déjà été soulevé par Spicer et Coll (102,103) lors d'une étude similaire.

Avec le convertisseur à molybdène à 352°C, NaNO_3 donne un "signal NO_2 " qui augmente jusqu'à 200°C environ, présente un plateau, puis réaugmente à partir de 550°C environ, température à partir de laquelle apparaît un signal NO sur la voie froide (figure 55) (aérosol préparé avec une solution à 1 g/l).

Avec NH_4Cl (figure 56) on constate qu'avec le convertisseur à molybdène fixé à 509°C, soit en travaillant dans de l'air, soit en travaillant dans de l'azote, on n'observe aucun "signal NO_2 " si la température du four annexe dépasse 200°C.

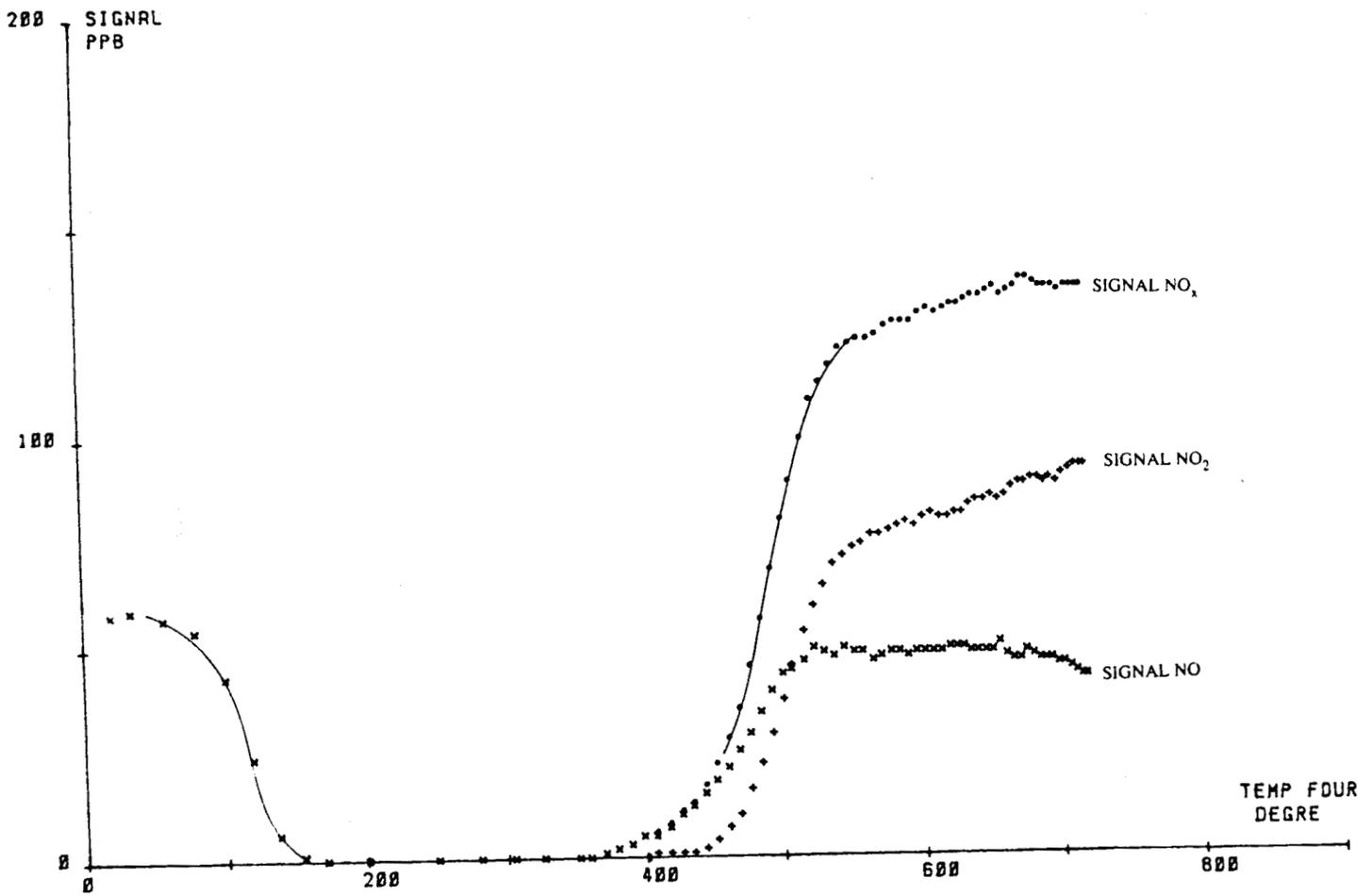


Figure 54 bis : Réponse du nitrate d'ammonium sur convertisseur molybdène à 367°C (sous azote)

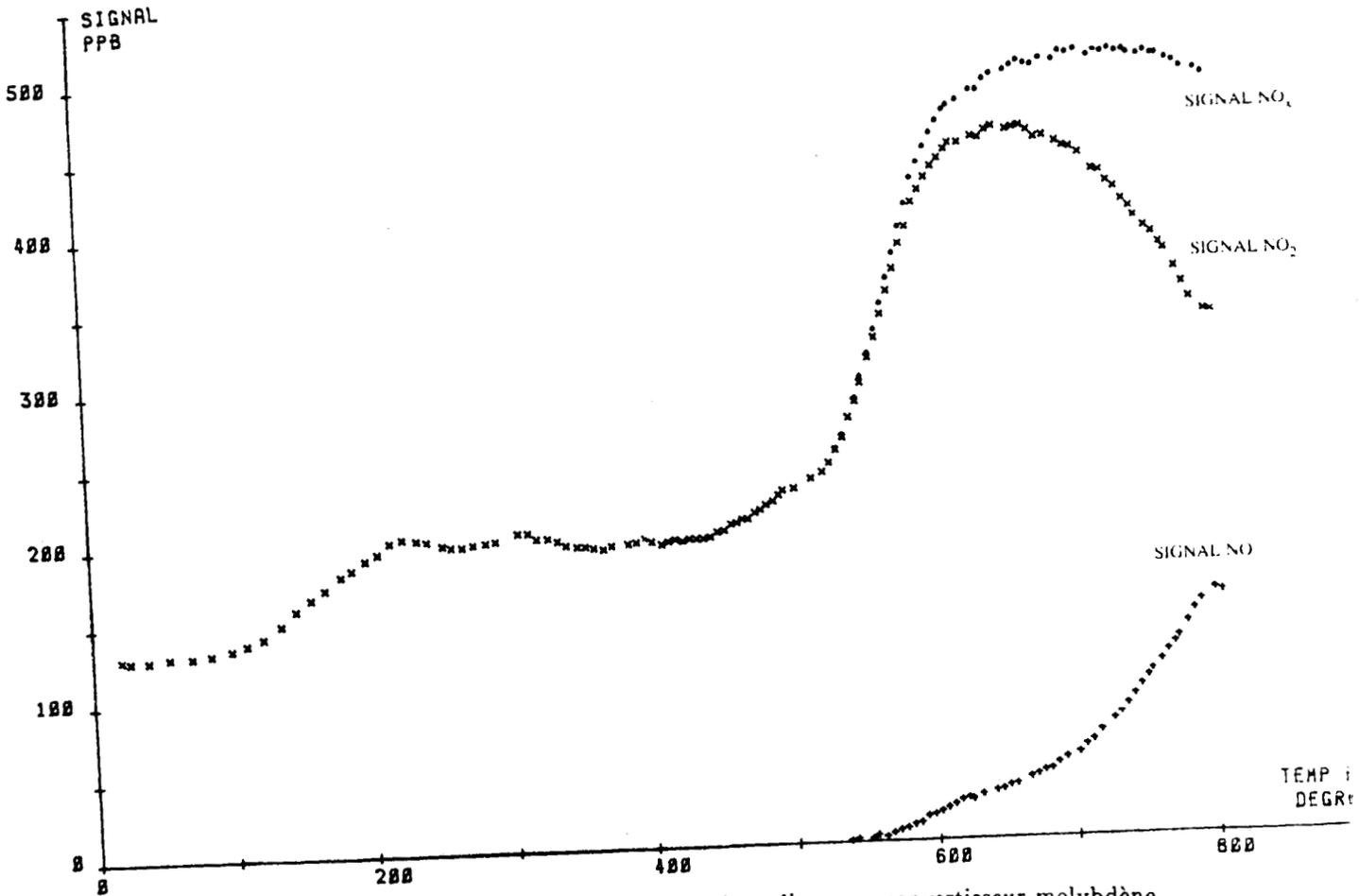


Figure 55 : Réponse du nitrate de sodium sur convertisseur molybdène à 352°C

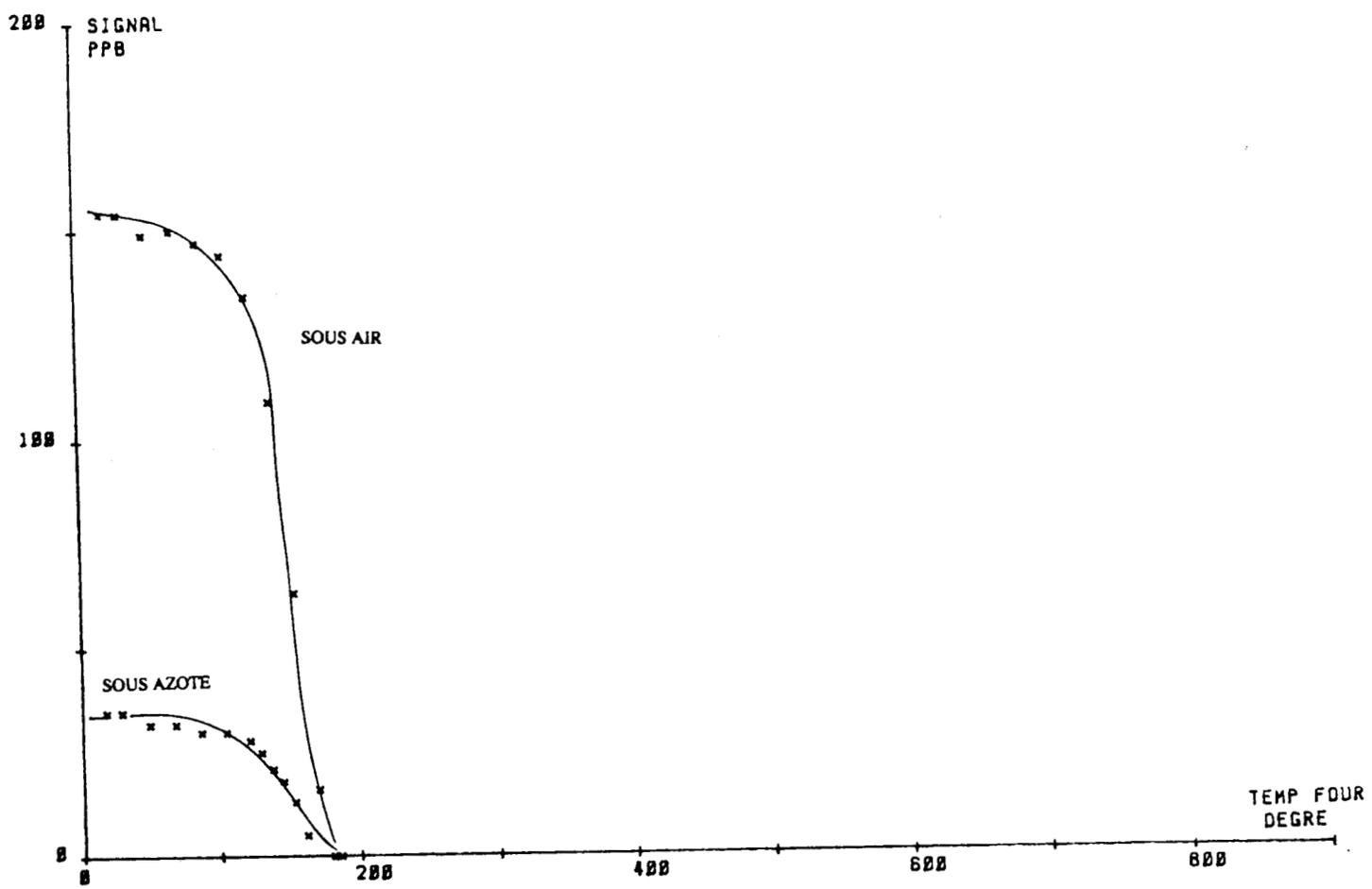


Figure 56 : Réponse du chlorure d'ammonium sur convertisseur molybdène à 509°C

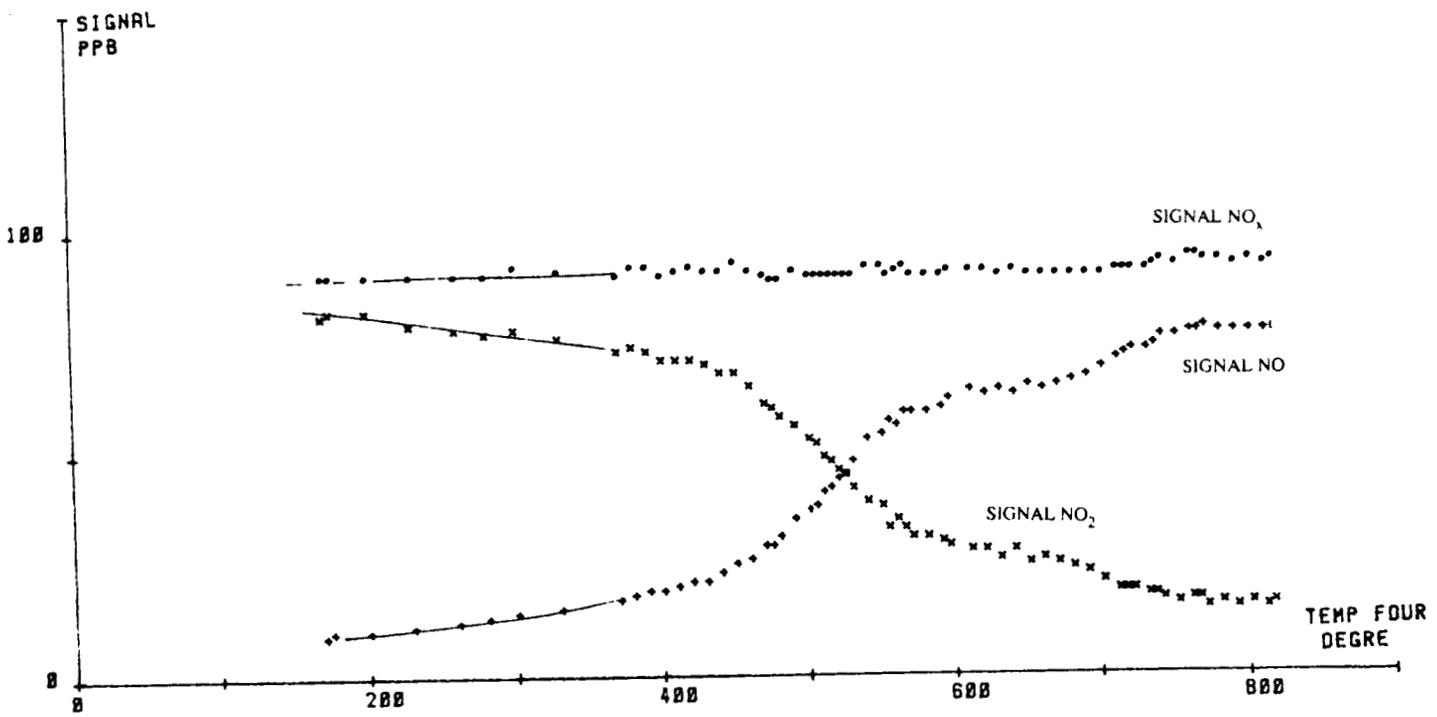


Figure 57 : Réponse de l'acide nitreux sur convertisseur molybdène à 370°C

La première partie de la courbe, en dessous de 200°C, correspond à l'action seule du convertisseur et montre qu'il faut l'oxygène de l'air pour qu'il y ait signal au dessus de 200°C, c'est le four annexe qui impose ces effets.

83 - Réponse à l'acide nitreux

La figure 57 avec convertisseur à molybdène à 370°C montre que le signal total NO_x est sensiblement constant en fonction de la température, ce qui correspond à un "signal NO₂" décroissant et un signal NO croissant sur la voie froide, illustration de l'équilibre NO₂ ↔ NO en fonction de la température.

84 - Réponse au P.A.N.

La figure 58 avec convertisseur au molybdène à 365°C montre un signal NO sur la voie froide apparaissant à 400°C pour la température du four annexe, température correspondant à un maximum du "signal NO₂".

La destruction totale du P.A.N. dans le four annexe a été mise en évidence par suivi en chromatographie phase gazeuse avec détecteur à capture d'électron de prélèvements à la seringue du flux d'air : (figure 59).

Comme on peut le voir, il n'y a plus de pic du P.A.N. dans l'air prélevé après le four.

85 - Réponse à NO₂

Sur la figure 60 on voit que NO₂ produit un signal NO sur la voie froide si la température du four annexe dépasse 600°C, le "signal NO₂" est croissant de 200 à 700°C. Le NO détecté sur la voie froide provient certainement de la décomposition partielle de NO₂ dans le four annexe en série.

86 - Réponse à NH₃

NH₃ ne donne pas de signal quand le convertisseur est à 350°C. Mais avec le convertisseur à 512°C, NH₃ donne un signal stable quelle que soit la température du four annexe (figure 61).

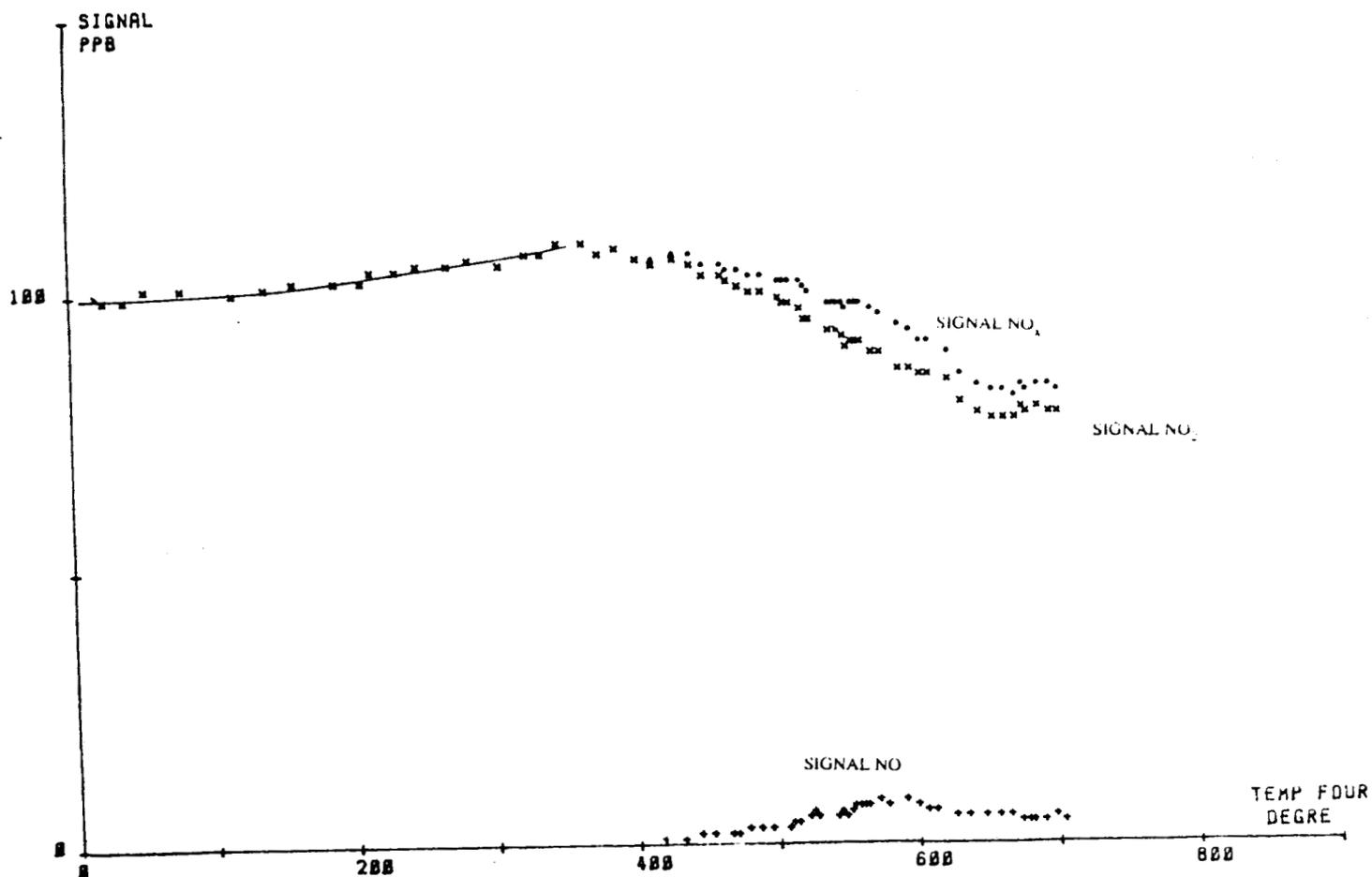


Figure 58 : Réponse du PAN sur convertisseur molybdène à 365°C

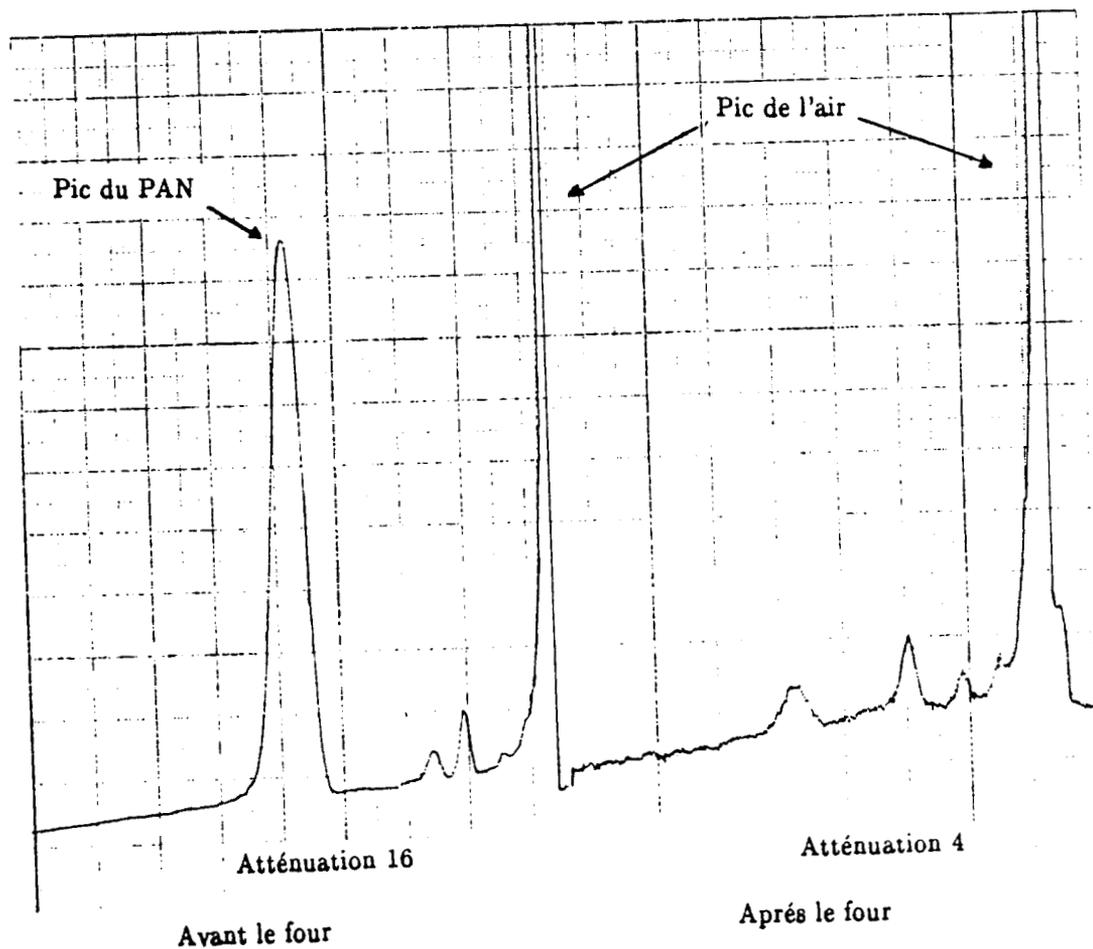


Figure 59 : Chromatogramme de l'air à la sortie du générateur de PAN

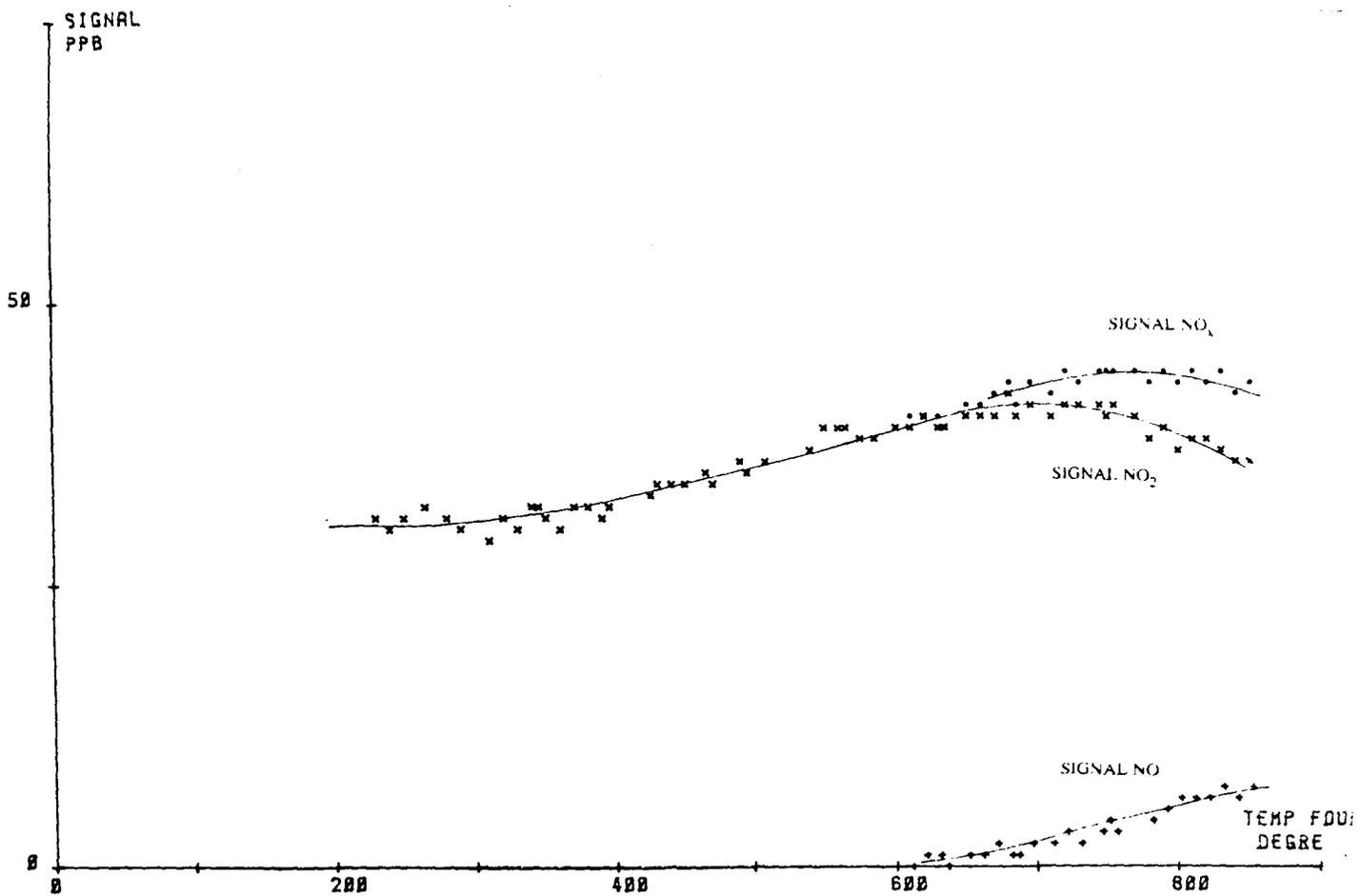


Figure 60 : Réponse du NO₂ sur convertisseur molybdène à 355°C

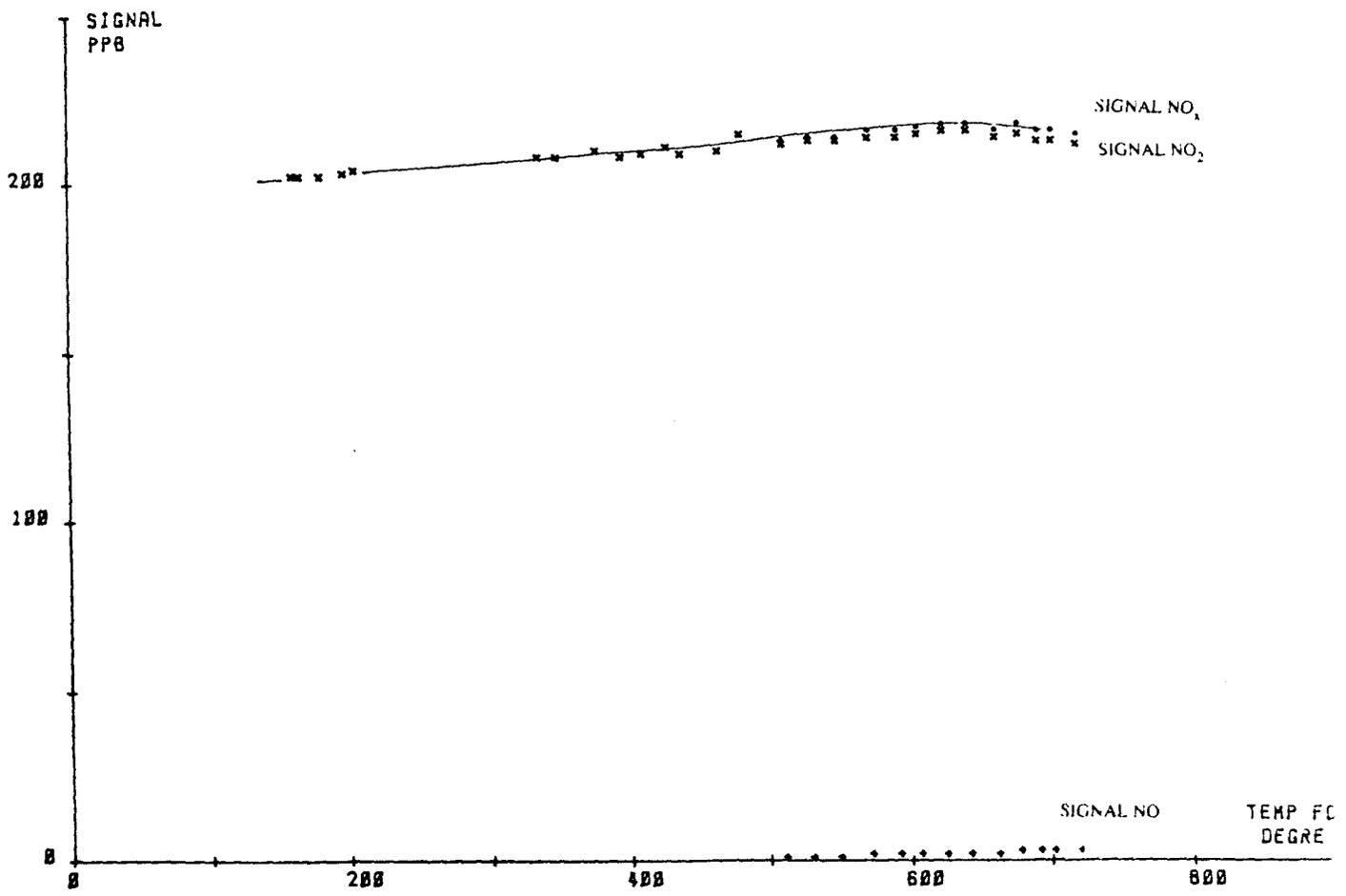


Figure 61 : Réponse de l'ammoniac sur convertisseur molybdène à 512°C

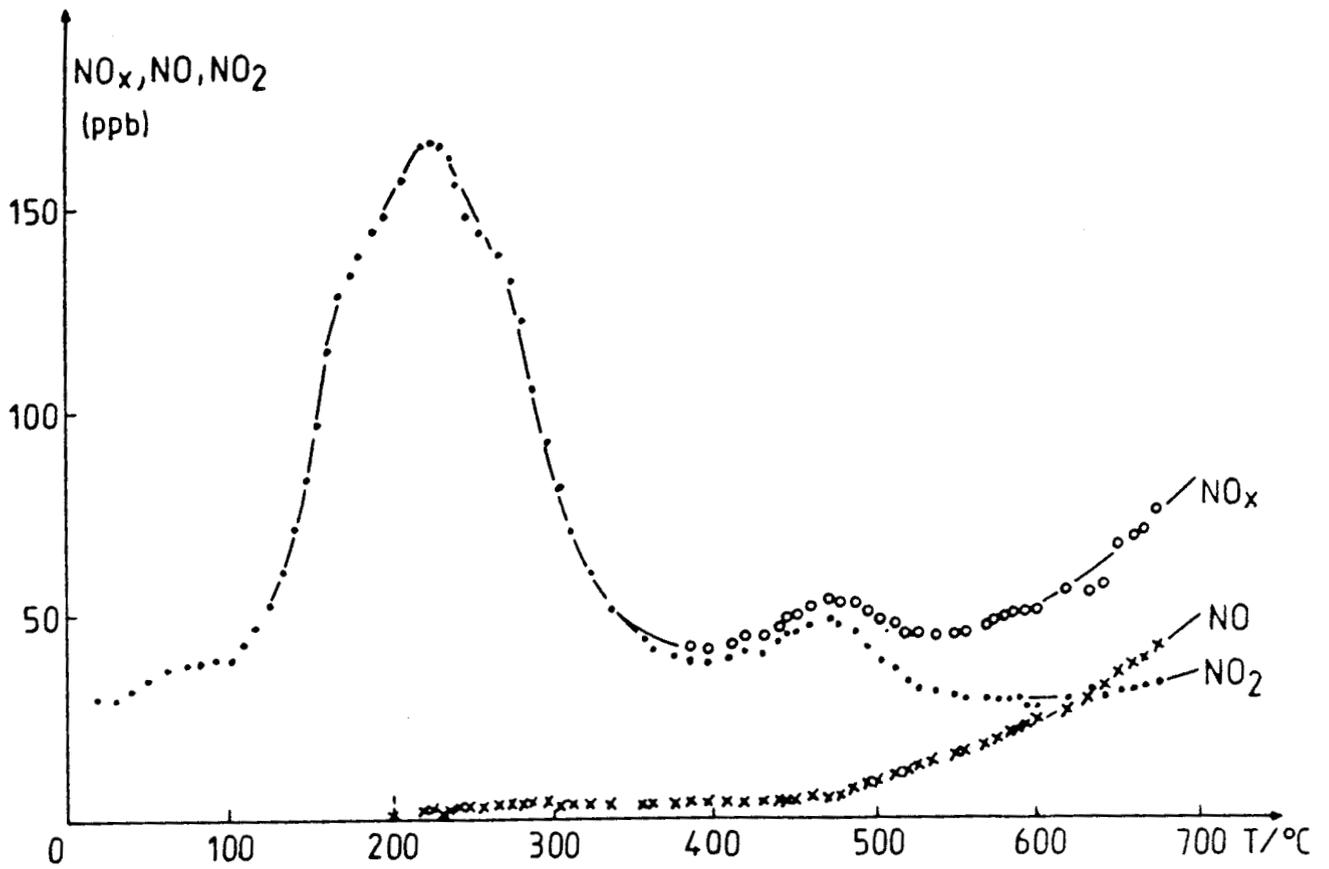


Figure 62 : Apparition de pics de désorption lors de l'étude du signal en fonction de la température du four annexe

87 - Remarques

Dans tous les cas, l'effet thermique (mis en évidence à l'aide d'un convertisseur à bille de verre) ne semble avoir qu'une faible influence à des températures de convertisseur inférieures à 500°C, mettant ainsi en évidence le rôle important du molybdène dans le signal NO_x.

Le rapport NO/NO₂ dépend donc de la température, mais n'influence pas le signal total NO_x.

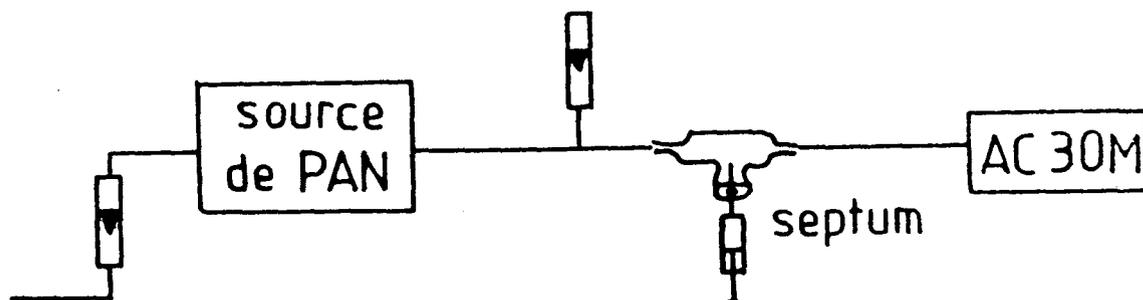
Nous avons rencontré aussi des problèmes d'adsorption de certains composés sur le tube de quartz, phénomène important surtout pour HNO₂ et HNO₃, ceci nous a contraint à travailler en partant des températures les plus élevées, pour aller vers les températures les plus basses, quand on réalise une série d'expériences à température variable. En effet, les études faites par température croissante laissent apparaître des pics de désorption sur la courbe, faussant complètement l'évolution de la décomposition (voir, par exemple pour HNO₂, figure 62).

9 - ETALONNAGE ABSOLU

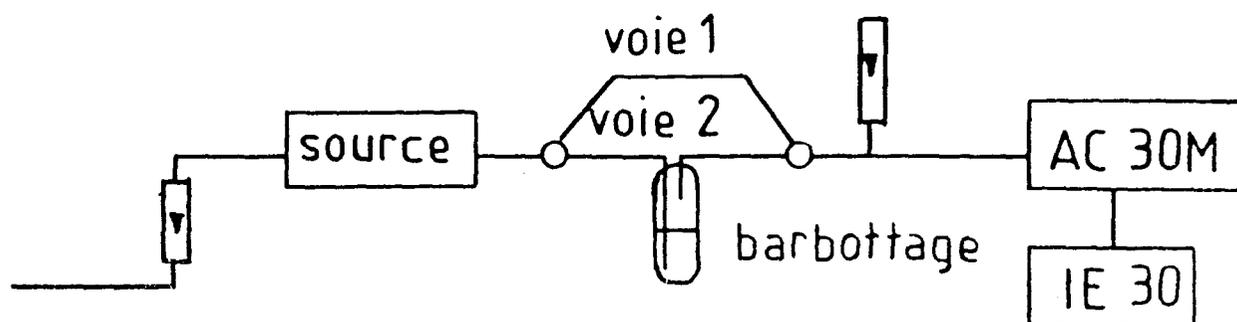
91 - Les méthodes

a) - Pour le P.A.N.

L'étalonnage du flux de P.A.N. généré par barbottage est effectué par prélèvement à la seringue (2 cc) grâce à une chambre de prélèvement munie d'un septum, puis injection en chromatographie phase gazeuse (avec détecteur à capture d'électron) préalablement étalonnée (Chapitre I). L'utilisation d'un septum sur la ligne entre la source et l'AC30M permet de travailler en continu et de comparer à tout moment la mesure instantanée du flux par chromatographie et la lecture sur l'AC30M.



b) - Pour les autres espèces



Après stabilisation du flux de l'espèce à étalonner à la sortie du générateur sur la voie 1 et lecture du signal moyen sur l'AC30M, on bascule sur la voie 2. L'espèce à doser est alors piégée par barbotage intégré sur plusieurs heures à l'aide d'un, ou de deux barboteurs si nécessaire, pour une meilleure efficacité (celle-ci est vérifiée quand le signal de l'AC30M tombe à zéro). Les barboteurs sont remplis (20 cc) d'une solution de soude à faible concentration pour piéger les acides (HNO_2 , HNO_3) et d'eau pour capter NH_4NO_3 . Ces solutions sont ensuite dosées par des méthodes colorimétriques.

Ces méthodes sont les suivantes :

- la méthode de Zambelli (104) pour doser HNO_2 qui est alors sous forme de nitrite (cette méthode a déjà été décrite lors du chapitre I),
- la méthode au salicylate de sodium (105) pour doser HNO_3 et NH_4NO_3 qui sont sous forme de nitrate après barbotage.

Principe :

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique (à 415 nm).

Mode opératoire :

Pour 10 cc d'échantillon, ajouter 1 cc de solution de salicylate de sodium à 0,5 %. Evaporer à sec dans une étuve portée à 75-80°C. Laisser refroidir. Ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré. Attendre 10 mn. Ajouter 15 ml d'eau distillée, puis 15 ml de NaOH qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm.

La courbe d'étalonnage a été établie à partir de solutions diluées de nitrate de sodium de 0 à 5 mg/l (en NO_3^-).

Nous l'avons d'ailleurs aussi établie à partir de solutions diluées de nitrate d'ammonium afin de voir le comportement de la partie ammonium. Il a été vérifié que cette partie ammonium n'interférait pas dans le dosage de la partie NO_3^- . Nous utilisons donc cette méthode également pour le dosage de NH_4NO_3 . Nous préférons cette méthode à la méthode de Nessler moins sensible, moins stable, et donc moins fiable (manque de reproductibilité).

- La méthode Griess-Saltzman (106, 107) pour doser NO_2 :

Celle-ci consiste en l'absorption de NO_2 par une solution d'acide sulfanilique de N-(1-naphtyl) éthylènediamine dihydrochloride et d'acide acétique.

Ce réactif se compose, pour un litre, de :

- 5 g d'acide sulfanilique,
- 50 ml d'acide acétique,
- 50 mg de N-(1-Naphtyl) éthylènediamine,

le dioxyde d'azote donne, avec l'acide sulfanilique, un sel de diazonium qui se couple avec la N-(1-Naphtyl) éthylènediamine pour former un colorant azoïque rouge en milieu acétique, dont l'intensité peut être mesurée colorimétriquement à 550 nm, par rapport à une courbe étalon établie à partir de solution de nitrite de sodium (0 à 0,2 mg/l pour la partie linéaire) (la couleur se développe dans un intervalle de 1 à 4 minutes).

Il reste à établir si une quantité déterminée d'ions nitrites provoque la même coloration du réactif qu'une quantité identique de NO_2 .

Saltzman a estimé que des quantités équimolaires de dioxyde d'azote et de nitrite de sodium ne produisent pas une coloration de réactif de même intensité. Il a été amené à déterminer un facteur de "Saltzman" ou de conversion $\text{NO}_2 \text{ ----> NO}_2^-$. Il a évalué à 0,72 ce rapport des quantités équimoléculaires de dioxyde d'azote et de nitrite de sodium. Bourbon et Coll (107) confirment l'existence d'un facteur stoechiométrique $\text{NO}_2 \text{ gaz/NO}_2^-$ dans la méthode colorimétrique. Pour ce facteur, ils obtiennent une valeur moyenne de 0,74 (pour des concentrations de 0,02 à 1 ppm).

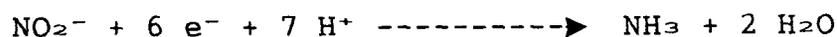
A cet instant, nous en sommes encore à vérifier la validité de cette méthode (notamment du point de vue du piègeage). Pour ce faire, nous allons comparer le dosage par barbotage à la concentration en NO_2 à la sortie d'un tube à perméation certifié, ou par injection à la seringue d'une quantité connue de NO_2 .

c) - Essai par polarographie

Notre première intention était de doser les nitrites ou nitrates dans la solution de barbotage par polarographie.

L'électrode de référence est une électrode au calomel, et l'indicatrice est une électrode à goutte de mercure. Le balayage de potentiel s'effectue de 0 à -2,5 V.

Si on se rapporte à la littérature (108), les électrolytes conseillés sont des électrolytes du type $MgCl_2$, $CeCl_3$. Alors la réduction des nitrates et des nitrites à la cathode serait possible :

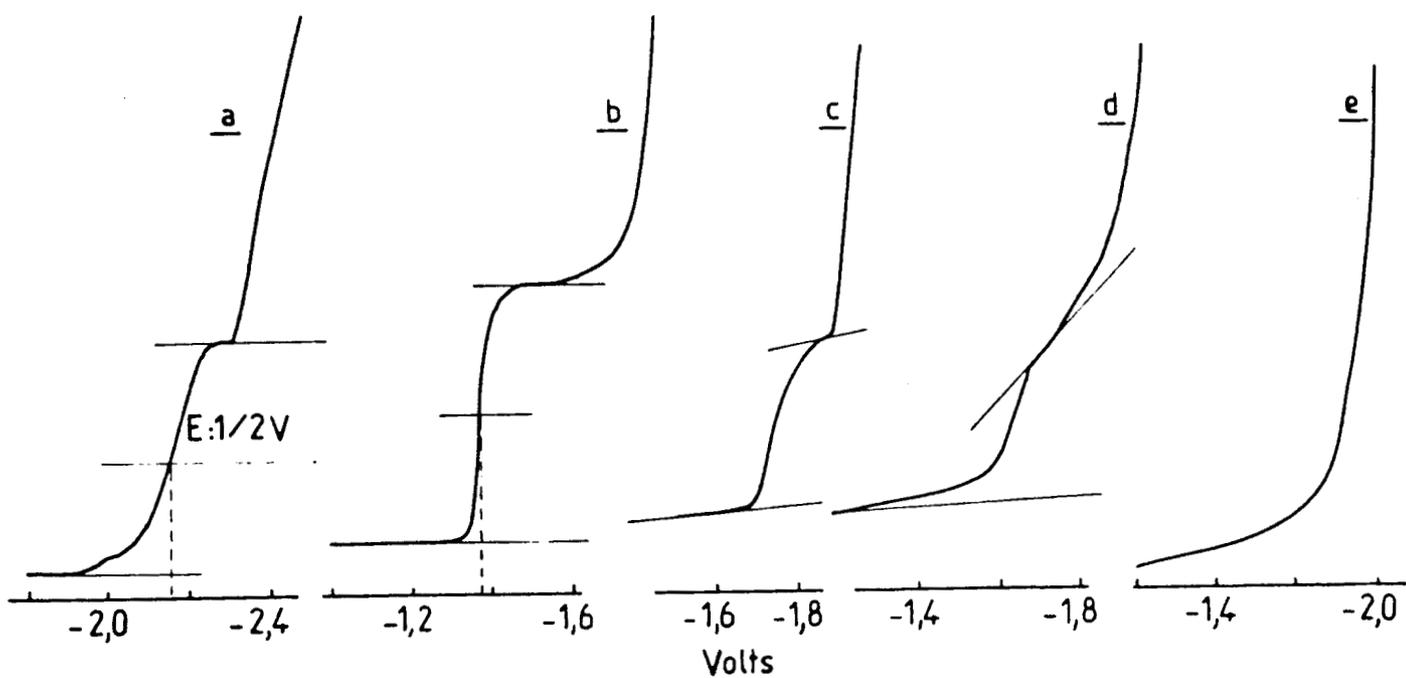


Dans un premier temps, l'électrolyte utilisé est $MgCl_2$. La barrière cathodique se situe vers - 2,5 V. Le palier de diffusion des nitrates, pourtant à une concentration déjà trop élevée pour nous, est à la limite du détectable. Celui-ci est perturbé par l'électrolyte (cf figure 63 a).

	Electrolyte	E 1/2 Vague	[$NaNO_3$]	H
-a-	$MgCl_2$ 0,1 M	- 2,15 V	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l	5,7 cm Sens 200

Nous ne pouvons, dans ces conditions, espérer établir une courbe d'étalonnage correcte.

Dans un second temps donc, nous avons amélioré la méthode grâce à l'utilisation de $CeCl_3$ comme électrolyte. Par comparaison avec ce que nous avons dans les conditions ci-dessus, le palier de diffusion des nitrates, à la même concentration, est plus marqué en -b-.



a. Avec l'électrolyte $MgCl_2$

b. c. d. e. Avec l'électrolyte $CeCl_3$

Figure 63 : Essais de dosage des nitrates par polarographie

	Electrolyte	E 1/2 Vague	[NaNO ₃]	H
-b-	CeCl ₃ 0,033M	- 1,375 V	5 10 ⁻⁴ mol/l	6,3 cm Sens 15
-c-	CeCl ₃ 0,033M	- 1,75 V	10 ⁻⁴ mol/l	3,9 cm Sens 5
-d-	CeCl ₃ 0,033M	-	5 10 ⁻⁵ mol/l	3 cm Sens 3
-e-	CeCl ₃ 0,033M	?	10 ⁻⁵ mol/l	Palier pas visible

Mais ce phénomène se ternit très vite au fur et à mesure que l'on descend en concentration. Le palier est à peine observable et le potentiel de demi-vague varie, car il devient perturbé par l'électrolyte (-c-d-e-). Donc, cette méthode semble appropriée à des concentrations de l'ordre de 10⁻⁴ - 5 10⁻⁴ mol/l et plus en NaNO₃. Mais quand on veut doser des solutions de concentrations inférieures, (concentration escomptée pour un barbottage pendant moins de 5 heures sous un flux de 50 ppb environ), elle n'est plus suffisamment sensible.

Remarquons aussi que le potentiel de demi-vague est passé de - 2,15 V à - 1,37 V entre a et b. Le palier de diffusion apparaît alors mieux. D'après la littérature (108), ceci serait dû à la différence de polyvalence de l'électrolyte qui formerait un complexe avec les nitrates (ou nitrites) et où le nitrate serait polarisé, et donc plus facilement réductible, quand la valence de l'électrolyte augmente.

92 - Résultats

En ce qui concerne le P.A.N., nous pouvons tracer pour chaque prélèvement le signal NO₂ de l'AC30M, en fonction de la concentration réelle du flux, donnée par chromatographie. A une température de convertisseur de 350°C, nous obtenons une droite de pente sensiblement égale à 1 (P = 1,04), comme nous pouvons le voir sur la figure 64. Ce qui signifie que l'AC30M répond à 100 % au P.A.N. à 350°C et de façon linéaire, pour des concentrations en P.A.N. comprises entre 0 et 80 ppb.

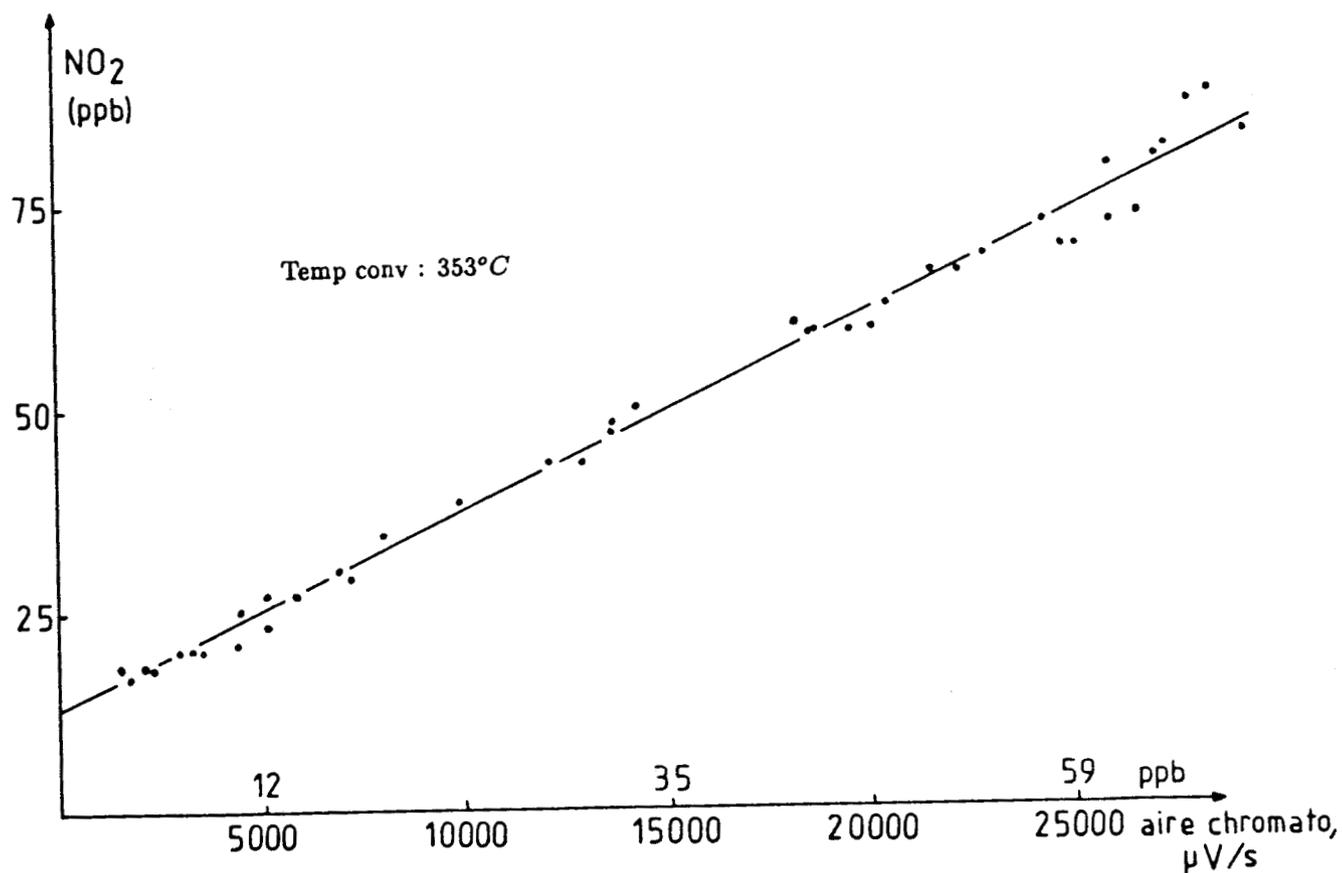


Figure 64 : Signal lu sur l'AC30M en fonction de la concentration du flux de PAN à la sortie du générateur, déterminée par chromatographie

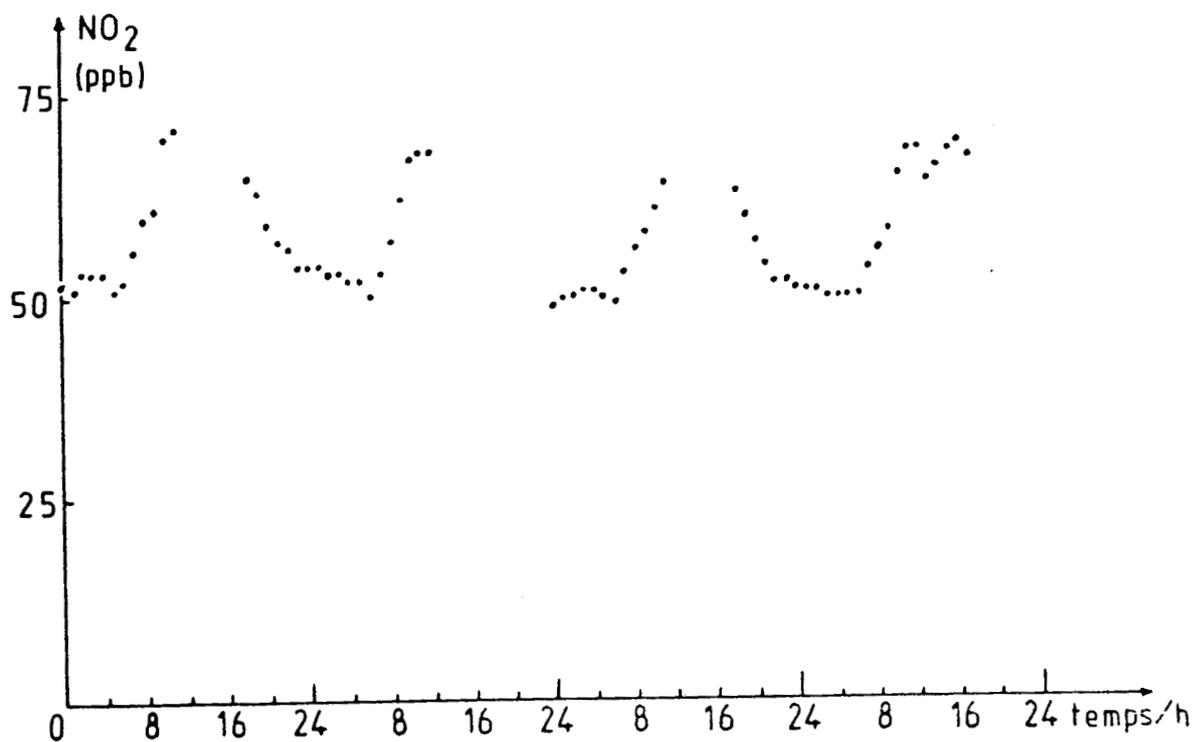


Figure 65 : Stabilité du signal à la sortie du système à perméation d'acide nitrique sur plusieurs jours (sans enceinte thermostatée)

Le décalage à l'origine est probablement dû au circuit mal purgé ou/et à un mauvais équilibrage de la voie NO₂. D'ailleurs, quand on ne passe que de l'air zéro, un signal résiduel de 13 ppb reste affiché sur l'AC30M.

Pour les autres espèces, nous ne disposons plus que d'une valeur intégrée sur 3 ou 4 heures, temps de barbotage suffisamment long pour tomber dans la gamme étalon appropriée. A cet instant, nous ne pouvons donner que des résultats pour HNO₂ et HNO₃ sous réserve. En effet, nous avons constaté que le signal lu sur l'AC30M variait tout au long de la journée, probablement en fonction de la température de la pièce et de façon périodique, en passant par un minimum la nuit (50 ppb), et un maximum vers midi (70 ppb), par exemple pour HNO₃ (tube à perméation 29 cm, 1/8" à -8,3°C) (voir figure 65).

Nous comparons donc la concentration réelle moyennée sur 3 ou 4 heures, obtenue par colorimétrie avec le signal de l'AC30M, qui est en fait la valeur moyenne entre le signal avant et après barbotage.

	Avant Barbotage	Après barbotage + 2 h stabilisation	Colorimétrie NO ₃ ⁻	Réponse de l'AC30M
1er essai	13H15 68-69 ppb	17H15 60 ppb	4h, 20cc, 64 l/h 2,775 mg/l = 83 ppb	72-83 %
2ème essai	11H30 68 ppb	15H30 59 ppb	4h, 20cc, 64 l/h 2,75 mg/l = 82 ppb	

De même, le signal, à la sortie du générateur d'HNO₂, puis traversant le circuit, varie tout au long de la journée, par exemple de 22 ppb (nuit) à 27 ppb (après-midi) (conditions = 84 l/h, 36 % r.h.).

	signal AC30M Avant - Après Barbottage	Colorimétrie NO ₂ ⁻	Conditions	Réponse de l'AC30M
1er essai	9H30 14H30 29 ppb - 28 ppb	5h, 20cc, 84 l/h 0,67 mg/l NO ₂ ⁻ = 41 ppb	37 à 34,5 % rh 22,4 à 23,6°C	70 %
2ème essai	9H45 13H15 26 ppb - 31 ppb	3h30, 20cc, 84 l/h 0,415 mg/l NO ₂ ⁻ = 36 ppb	31,2 à 32,1% rh 23,6 à 24°C	72 %
3ème essai	14H00 17H00 31 ppb - 33 ppb	3H, 20cc, 84 l/h 0,49 mg/l NO ₂ ⁻ = 50 ppb	28,8 à 30,2% rh 25,2 à 24,3	64 %

Tous ces résultats devront être améliorés par un meilleur contrôle de la température du circuit grâce à une enceinte thermostatée.

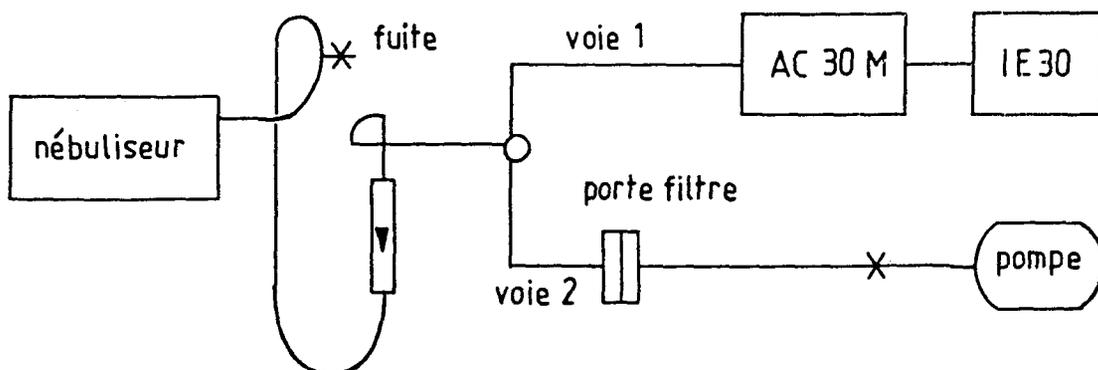
L'étalonnage absolu de NH₄NO₃ n'a pas encore été effectué pour des causes de surpression perturbant les conditions de travail quand on passe de la voie 1 à la voie 2 (barbottage).

Quant à NO₂, à l'aide du tube certifié (661 ng/min à 40°C et 81 l/h soit 260 ppb) il a été facile de vérifier la réponse de l'AC30M à NO₂. Celle-ci est voisine de 100 %, la valeur lue étant de 257 à 263 ppb.

Pour le nitrate d'ammonium :

A cause des problèmes cités ci-dessus, nous avons dû changer notre façon de faire en ce qui concerne le nitrate d'ammonium.

Tout d'abord, voici le montage utilisé :



La procédure à suivre est la suivante :

- stabilisation et lecture du signal (AC30M) sur la Voie 1,
- récolte de NH_4NO_3 sur filtre en téflon sur la Voie 2 (la pompe sert à contrebalancer les pertes de charge, engendrées par le filtre),
- lavage du filtre à l'eau distillée,
- dosage des NO_3^- présents dans les eaux de lavage par la méthode au salicylate de sodium.

Résultats :

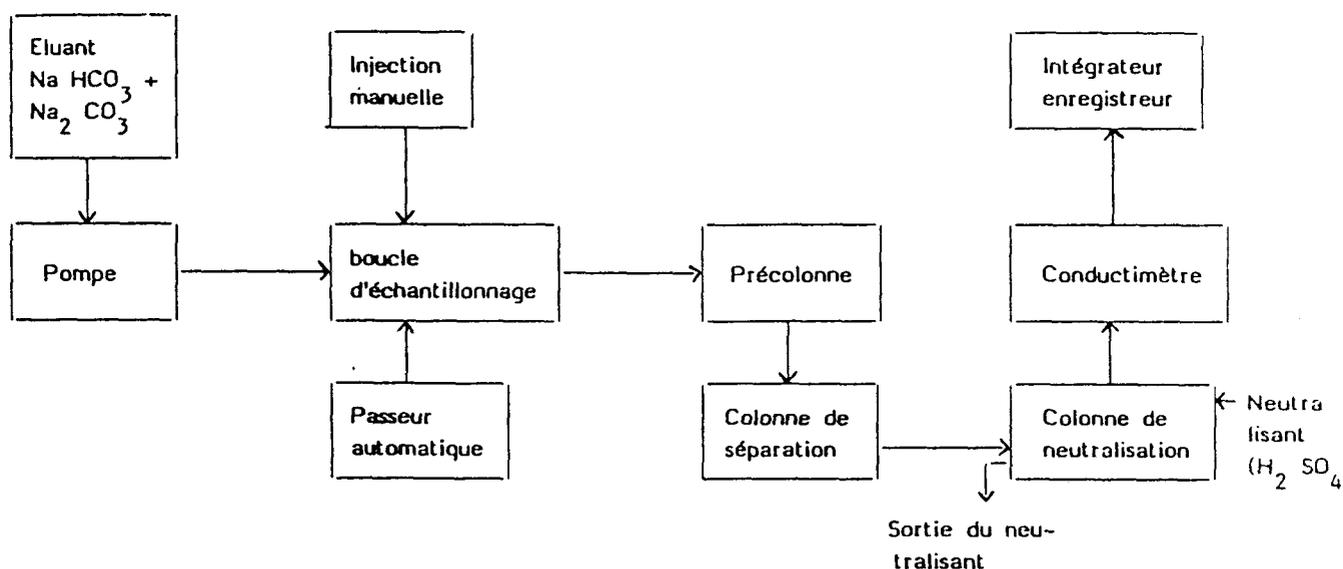
	Conditions	Signal moyen sur AC30M	Colorimétrie	Réponse de l'AC30M
1er essai	Solution à 1 g/l P = 0,7 bar Débit = 77 l/h	430 ppb	2h40, 50cc 7,2 mg/l = 715 ppb	60 %
2ème essai	Solution à 0,25g/l P = 0,7 bar Débit = 80 l/h	101 ppb	1h30, 25cc 2,2 mg/l = 177 ppb	57 %
3ème essai	Solution à 0,25g/l P = 0,6 bar Débit = 80 l/h	78 ppb	2h00, 25c c 2,075 mg/l = 126 ppb	62 %

Donc, la réponse de l'AC30M à NH_4NO_3 est de l'ordre de 60 % dans ses conditions normales d'utilisation (350°C). Cette réponse pourrait être améliorée en augmentant la température et/ou en augmentant les dimensions du convertisseur (temps de séjour plus grand).

Tous ces dosages par colorimétrie (qui demandent beaucoup de manipulations) pourraient être confirmés par chromatographie ionique, méthode souvent utilisée par d'autres équipes.

Principe :

Un échantillon d'eau à analyser est injecté dans une boucle d'échantillonnage. Une pompe pousse l'éluant (solution diluée de NaHCO_3 et de Na_2CO_3) à travers un circuit comprenant une boucle d'échantillonnage, une colonne de séparation, une "colonne" de neutralisation et un conductimètre.



Au contact de la résine (RHCO_3) de la précolonne et de la colonne de séparation, la progression des anions (A^-) est plus ou moins freinée suivant la nature des anions :



Au niveau de la colonne de neutralisation, les cations (B^+) contenus dans l'éluant sont échangés, à travers une membrane,

par les ions H⁺ provenant d'un neutralisant (solution diluée de H₂SO₄) :



Les anions (F⁻, Cl⁻...) se retrouvent alors sous forme d'acide (H⁺ + F⁻, H⁺ + Cl⁻...), les ions HCO₃⁻ et CO₃⁼ sont transformés en H₂CO₃ (H₂O + CO₂).

Une cellule conductimétrique permet ensuite de mettre en évidence les différents acides formés sans être gêné par les ions HCO₃⁻ et CO₃⁼ transformés en CO₂.

La présence d'un anion se manifeste par l'apparition d'un pic caractérisé par un temps de rétention et une surface (ou hauteur) proportionnelle à la concentration de l'anion.

10 - LES DENUDEURS

Nous sommes amenés à utiliser des dénudeurs comme pièges sélectifs de certaines espèces avant l'analyseur d'oxydes d'azote lors de la conception de l'appareil dans sa phase finale. Afin d'explicitier notre choix dans ce domaine, il est question dans ce paragraphe, de considérations théoriques puis pratiques .

101 - Partie Théorique :

Dénudeur cylindrique :

Pendant le passage laminaire de l'air ambiant au travers du tube cylindrique, les molécules du gaz réactif diffuseront vers la paroi du tube alors que les particules continueront leur chemin. Si le profil de vitesse est bien respecté et que la paroi soit un bon adsorbant pour le gaz en question, on peut appliquer l'équation suivante selon Gormley et Kennedy (109) :

$$C/Co = 0,819 \exp(-14,6272 \Delta) + 0,096 \exp(-89,22 \Delta) + 0,01896 \exp(-212 \Delta) [1]$$

$$\text{Avec } \Delta = \frac{\pi DL}{4Q} = \frac{D.L}{v.Re.d}$$

Dans ces équations :

- C_0 est la concentration du gaz à l'entrée du tube,
- C est la concentration du gaz à la sortie du tube,
- L est la longueur recouverte du tube (cm),
- D est le coefficient de diffusion du gaz ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- ν est la viscosité cinématique de l'air,
($0,152 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C et 1 Atm)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{où } \rho \text{ est la masse volumique (g.cm}^{-3}\text{),}$$

$$\eta \text{ est la viscosité dynamique (g.cm}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{),}$$

- d est le diamètre interne du tube (cm),
- Re est le nombre de Reynolds ($Re < 2000$),

$$Re = \frac{\rho \cdot \nu \cdot d}{\eta} \quad \text{où } \nu \text{ est la vitesse du gaz,}$$

- Q est le débit ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
 $Q = \nu \cdot s = \nu \cdot (\pi r^2) = \nu \cdot (\pi d^2/4)$,
- s est la section du tube.

Généralement, seul le premier terme est significatif :

$$C/C_0 \approx 0,819 \exp(-14,6272 \Delta)$$

c'est de cette formule, que l'on tire les dimensions du dénudeur; la longueur assurant une collection effective ($C/C_0 \approx 0,01$).

Ces dénudeurs cylindriques possèdent quelques inconvénients : ils doivent être extrêmement longs pour des flux d'air élevés, mais ne doivent pas cependant excéder 1-2 l/min afin d'obtenir une efficacité d'adsorption acceptable mais celle-ci reste faible du fait de la surface de contact assez réduite.

Aussi, de nouveaux types de dénudeurs ont été conçus afin d'augmenter ses possibilités, à savoir une plus grande efficacité et capacité d'adsorption .

Les dénudeurs annulaires : (Figure 3)

Ils consistent en 2 tubes cylindriques coaxiaux qui forcent l'air à passer dans l'espace annulaire. La surface de contact est ainsi beaucoup plus grande. On dispose alors d'une formule analogue à l'équation [1] (48) :

$$C/C_0 = 0,82 \exp(-22,53 \Delta a) \quad [2]$$

$$\underbrace{\hspace{1cm}}_a \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_\lambda$$

avec $\Delta a = (\pi DL/4F) \cdot (d_1 + d_2)/(d_2 - d_1)$

où :

- C et Co sont respectivement la concentration du gaz à la sortie et à l'entrée du dénudeur,
- D est le coefficient de diffusion du gaz ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$),
- L est la longueur du dénudeur (cm),
- d_1 et d_2 sont les diamètres interne et externe respectivement de l'anneau,
- α et λ dépendent de la réactivité des parois.

L'efficacité d'adsorption est donnée comme telle :

$$E = 1 - C/Co .$$

Avec ces dénudeurs, des débits jusqu'à 20 l/min peuvent être utilisés. C'est ce type de dénudeurs que nous avons choisi pour ses propriétés mais surtout pour leur meilleure autonomie sur le terrain.

102 - Aspects pratiques :

Afin d'éviter la condensation de l'eau vapeur sur les parois du dénudeur pendant l'échantillonnage à des humidités élevées, c'est-à-dire pour prévenir de la déliquescence du film-révétement entraînant la destruction de la couche adsorbante, on peut chauffer les tubes de quelques degrés au dessus de l'ambiante, à l'aide d'une double enveloppe ou d'un flux d'air chaud. A titre d'exemple, Ferm et Coll (38) pour des dénudeurs de Na_2CO_3 , chauffent 5 à 10°C au dessus de l'ambiante. Ceci sera à vérifier surtout sur le terrain car nos premiers essais au laboratoire sont faits à l'aide d'air sec.

Le régime laminaire nécessaire à la bonne marche des opérations est obtenu grâce à une partie suffisamment longue et non recouverte du dénudeur ($l = 0,05 d.\text{Re}$ dans le cas d'un dénudeur cylindrique).

On a déjà eu l'occasion de voir que l'évaporation du nitrate d'ammonium était négligeable quand on utilise les dénudeurs (41) (le temps de séjour étant inférieur à 2 secondes). Cependant, les pertes par impact de particules $> 2,5 \mu\text{m}$ ne peuvent être exclues. Ce problème est résolu en plaçant en amont un cyclone (cf annexe II) qui ne laisse passer que les particules $< 2,5 \mu\text{m}$. Quant aux pertes de particules plus petites, elles sont faibles sous les conditions d'échantillonnage (0,1 % pour les plus petites). Les calculs à partir d'une formule similaire à [1] et [2], mais pour les particules :

$$n/n_0 = 2,56 \Delta^{2/3} - 1,2 \Delta - 1,77 \Delta^{4/3} \quad [3]$$

où n est le nombre de particules initiales,
no est le nombre de particules déposées,

faits pour des particules de 0,1 à 15 μm , montrent que leur perte due à la diffusion est négligeable. Pour les particules plus petites que 1 μm , le dépôt de sédimentation n'est pas significatif mais augmente rapidement avec le diamètre des particules : pertes de 0,2 à 2,2 % pour des particules comprises entre 0,3 et 0,6 μm et d'environ 4-5 % pour des particules de 1-2 μm (41).

Le dénudeur est monté généralement verticalement de façon à minimiser le dépôt des particules par sédimentation, par force de gravité.

La conception et les côtes des dénudeurs annulaires que nous utilisons sont résumées sur la figure 66 (C/C_0 théorique = 0).

Nous avons testé ceux-ci pour le piégeage, par exemple de l'acide nitrique par NaCl, adsorbant préconisé par la littérature (paragraphe 22)

Leur préparation est faite de la façon suivante :

Préalablement, les surfaces à recouvrir sont dépolies afin d'obtenir une meilleure adhérence de l'adsorbant sur les parois.

A l'aide d'une solution de NaCl à 0,5 % dans un mélange eau/méthanol 1/9 (52), on remplit le dénudeur, puis on le vide. Les parois restent imprégnées. Ensuite, on sèche à l'air tout en roulant le tube. le méthanol s'évapore. Il se forme ainsi une fine couche homogène adsorbante de NaCl sur les surfaces du dénudeur.

Résultats :

Sous un flux d' HNO_3 à 100 ppb, le signal lu sur l'AC30M à la sortie du dénudeur est proche de zéro. On a donc une efficacité proche de 100 % et ceci sur plusieurs heures.

On peut augmenter l'efficacité mais surtout la capacité d'adsorption, soit en augmentant la concentration de NaCl dans la solution de méthanol (quantité adsorbante plus grande), et/ou en mettant deux dénudeurs en série.

Ainsi, il est possible de travailler en continu sur plusieurs jours, sur le terrain, sans aucun problème, sans renouveler l'adsorbant. On dispose ainsi d'une très bonne autonomie.

Dénudeur au guaiacol :

Ce type de dénudeur a été étudié par une équipe italienne (51). Ses parois sont recouvertes d'une solution à 5 % de NaOH et 10 % de guaiacol dans le méthanol. Il a été testé pour des espèces nitrées atmosphériques telles que NO_2 , NO, HNO_2 et le P.A.N. . Les

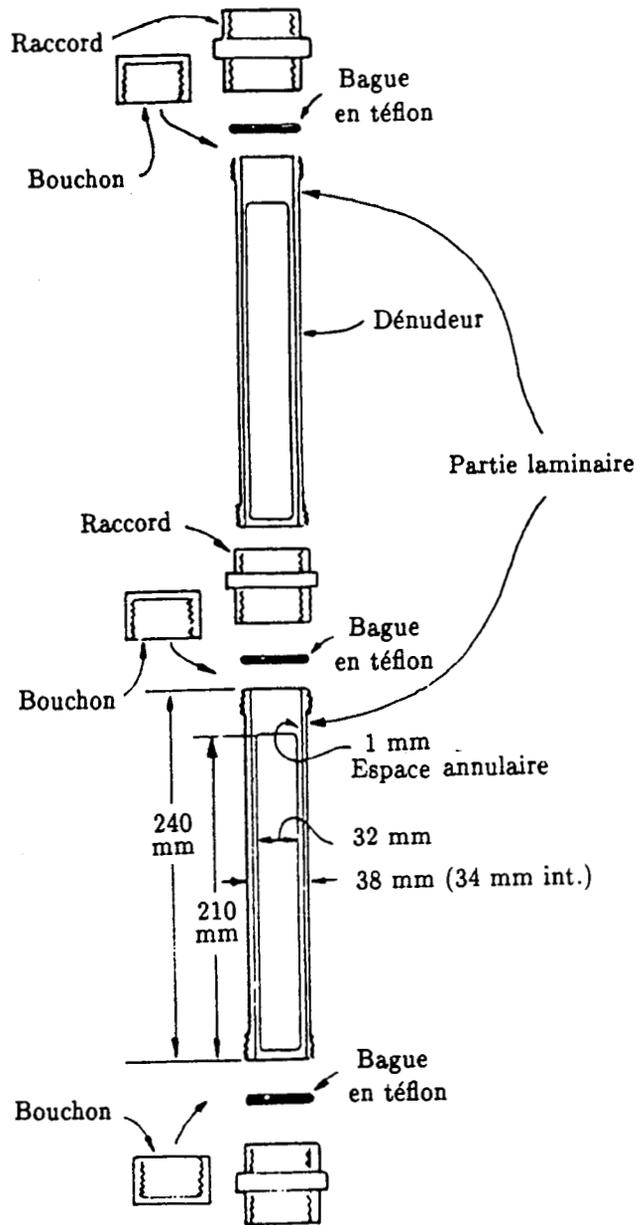


Figure 66 : Dénudeurs utilisés (assemblage)

résultats sont intéressants : NO₂ est retenu sur ce dénudeur avec une efficacité de 95 à 99,4 %. NO passe au travers du tube sans être affecté. Le revêtement est également un excellent piège de l'acide nitreux sous forme de nitrites. Enfin, l'interférence éventuelle du P.A.N. a aussi été étudiée : des essais répétés ont révélés qu'il n'était pas absorbé sur les parois.

11 - AIR ULTRA PUR :

Jusqu'ici, nous utilisons de l'air zéro provenant d'un générateur Aadco (série 737) pour générer nos flux gazeux. D'après ses constructeurs, celui-ci produit de l'air à l'aide de techniques chromatographiques avec des concentrations inférieures à 0,005 ppm en hydrocarbures, en monoxyde de carbone, en méthane, en ozone, en dioxyde de soufre, en sulfure d'hydrogène et en oxydes d'azote. Les niveaux en dioxyde de carbone seraient inférieurs à 0,3 ppm.

Daniel Grosjean (96) dans une étude similaire remarquait que l'air ainsi purifié contient de faibles quantités d'ozone (< 1 ppb) et des niveaux assez bas d'oxydes d'azote (\approx 6-12 ppb) espèces nous intéressant plus particulièrement.

Pour l'utilisation d'un analyseur AC30M dont la limite de détection est de l'ordre de 5 ppb, ce degré de pureté de l'air nous satisfaisant. Par contre, pour la suite de nos travaux, où il est question de descendre en concentrations d'espèces azotées à des niveaux de l'ordre du ppt (utilisation d'un analyseur TECAN), il apparait clairement qu'il faut progresser dans ce domaine.

Les espèces indésirables dans cet air zéro pour nous sont essentiellement NO, NO₂ et les hydrocarbures. A cet effet, l'utilisation de charbon actif et de tamis moléculaire est préconisée dans la littérature (19, 68). C'est là dessus que nous avons porté nos efforts.

Un desséchant (Driérite ou silicagel) peut être utilisé pour produire de l'air à basse humidité relative, mais ceci n'est pas primordial pour nous, sauf peut être lors de l'étalonnage du TECAN.

Enfin, toutes les particules sont éliminées à l'aide d'un filtre 5 μ m à l'entrée de l'appareil.

La grande capacité d'absorption des composés organiques par le charbon actif n'est plus à démontrer. Par contre, nous avons voulu vérifier le comportement de NO et NO₂ sur des pièges tels que le tamis moléculaire ou encore sur le charbon actif. Ceux-ci fonctionnent comme des colonnes chromatographiques et donc

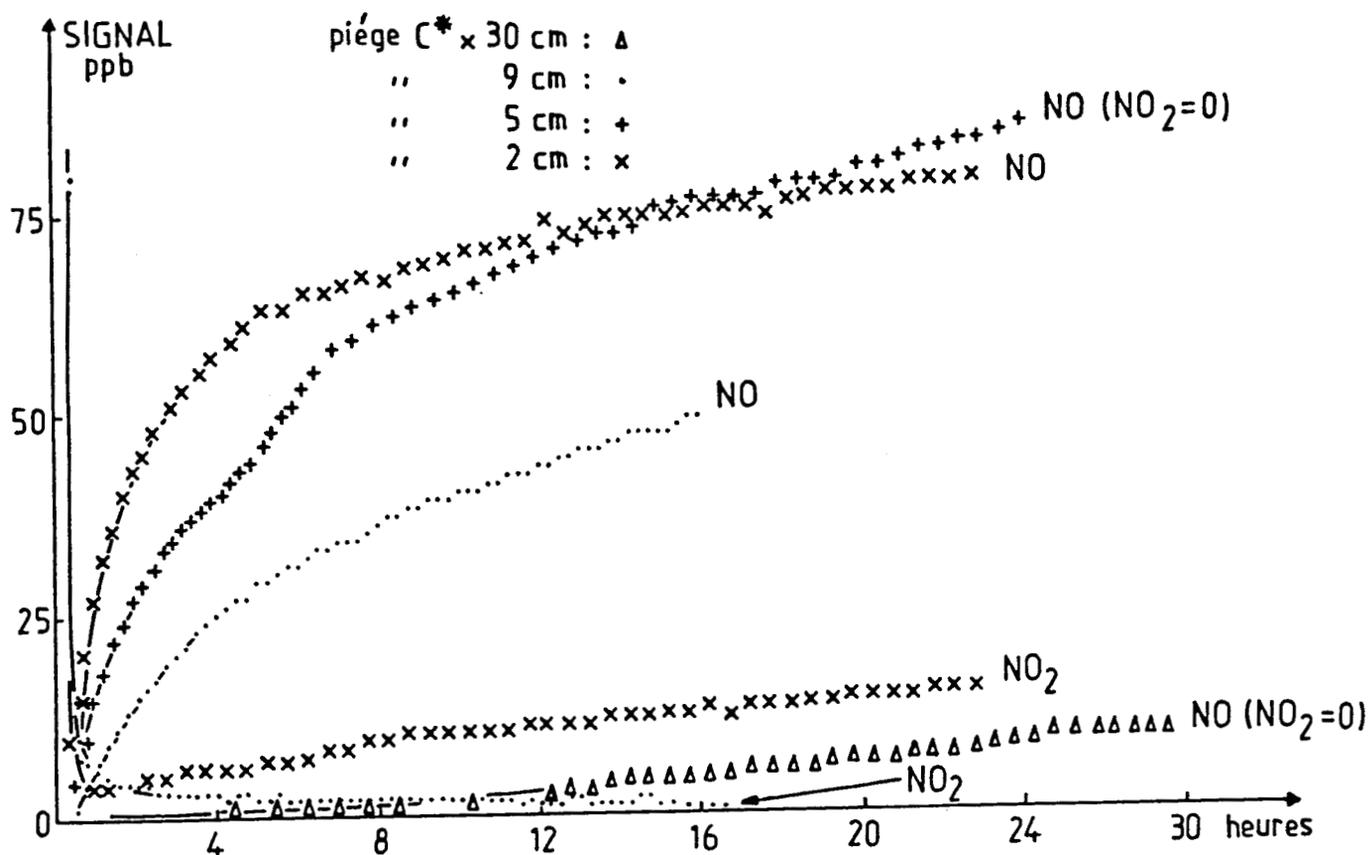


Figure 67 : Piègeage de NO₂ sur du charbon actif

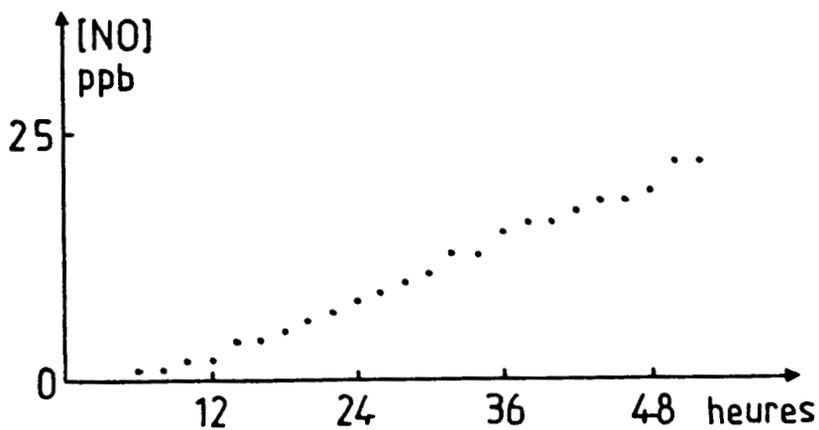


Figure 68 : Signal NO₂ en sortie d'un piège de charbon actif

leur capacité d'absorption dépend de la géométrie du piège (longueur, diamètre) et de la quantité d'adsorbant.

Rappelons ce qu'est du tamis moléculaire :

il s'agit d'alumino-silicates synthétiques de métaux alcalins avec divers cations. Ils sont surtout utilisés pour la séparation de gaz permanents et pour le séchage des liquides ou de gaz. Les molécules sont absorbées parce que leur diamètre correspond au diamètre des pores du tamis moléculaire. La réactivation par chauffage des pièges est possible. Nous pouvons ainsi les recycler. Pour nos essais, nous utilisons du tamis moléculaire 5Å (40-60 mesh).

Ces essais ont consisté à envoyer sur les pièges dans un premier temps une concentration connue de NO₂ (260 ppb à la sortie du tube à perméation commercial à 40°C) et de suivre l'évolution de la concentration sur l'AC30M après son passage sur le piège.

Sur charbon actif :

Les résultats sont résumés sur la figure 67. Le signal NO₂ après son passage sur le piège chute pour atteindre des niveaux négligeables : NO₂ est retenu d'autant plus que le piège est long (ϕ ext = 12 cm; constant) (la quantité d'adsorbant augmente). Cependant, celui-ci finit par ressortir sous forme de NO après quelques temps, et ce d'autant plus vite que le piège est court. Il semble donc que NO₂ soit converti en NO sur charbon actif mais chose plus importante pour nous, il y est aussi retenu. Tout ceci semble être confirmé par l'étude de J.M. Daisey et A.T. Hadgson sur des purificateurs de NO₂ dans l'air à base de charbon actif (110).

Le piège de 30 cm semble efficace : on n'observe seulement qu'un signal de 8 ppb sur l'AC30M, après 24 heures sous un flux de 260 ppb à l'entrée du piège. Si l'on poursuit l'expérience jusqu'à 48 heures (figure 68), le signal n'est que de 20 ppb.

Ceci est très encourageant car si on extrapole, on peut penser que l'air à la sortie du générateur Aadco contenant des concentrations en NO₂ inférieure à 5 ppb sera propre après son passage sur charbon actif et ceci pendant plusieurs jours. Cette efficacité pourra être renforcée à l'aide de plusieurs pièges en série.

Sur tamis moléculaire :

La figure 69 nous montre que le piège rempli de tamis moléculaire est beaucoup moins efficace (à longueur égale) que le

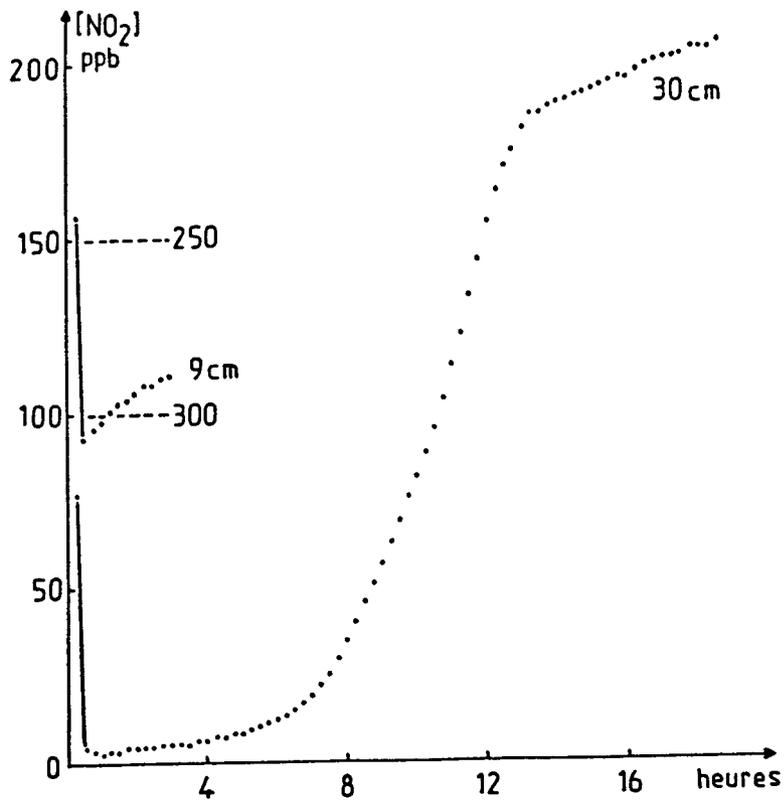


Figure 69 : Piègeage de NO_2 sur tamis moléculaire

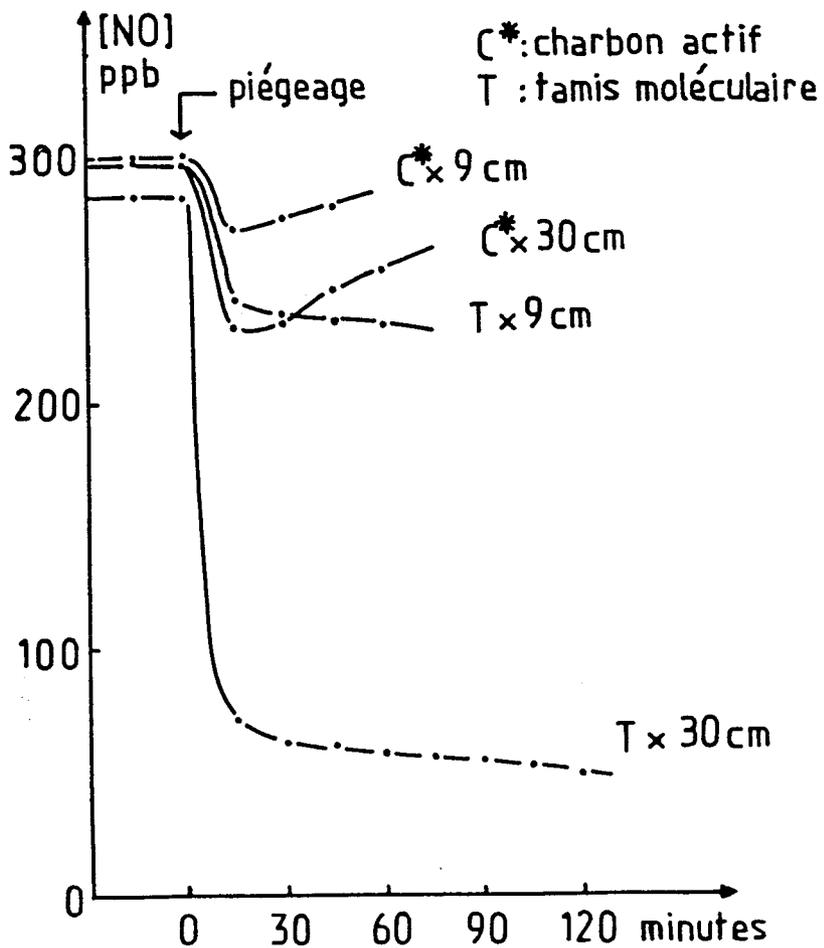


Figure 70 : Piègeage de NO

charbon actif pour retenir NO₂ : après seulement 19 heures, le signal sur l'AC30M après le piège de 30 cm est déjà de 206 ppb (79 %). De plus, il n'y a pas ici de formation de NO.

Dans un deuxième temps, des essais ont également été faits avec du NO de concentration à l'entrée du piège de l'ordre de 300 ppb. Les résultats sont présentés sur la figure 70 : à l'inverse du NO₂, le NO est retenu de façon plus efficace par le tamis moléculaire que par le charbon actif. Une quantité suffisante de tamis pourra être utilisée pour purifier notre air du NO.

Des essais avec le TECAN confirmeront cela par la suite.

12 - BANC DE DILUTION :

Nos flux générés de polluants sont en général contrôlables de 25 à 100 ppb ou plus. Aussi, nous devons les diluer pour étudier des flux de l'ordre du ppt, concentration que l'on sera amené à rencontrer dans l'air ambiant.

121 - Principe :

Sur la figure 71 est décrit un système de dilution dynamique à une étape dans son aspect le plus classique (111,112).

A partir d'un flux de débit F₁, d'un gaz provenant soit directement d'une bouteille commerciale, soit d'une source mise au point au laboratoire de concentration C₁, dilué ensuite par un flux de débit F₂, la concentration obtenue est alors :

$$C_D = C_1 \cdot \frac{F_1}{F_1 + F_2}$$

Dans notre cas, nos sources ont été étalonnées pour des débits de l'ordre de 100 l/h et des concentrations autour de 50 ppb (conditions fixées par la lecture et les conditions de travail de l'AC30M). Un système de dilution à une étape ne suffit pas car si on désire des taux de dilution importants, nous sommes contraints d'utiliser des débits F₂ trop grands par rapport à ce que peut fournir notre générateur Aadco... L'utilisation d'un système de dilution multistade s'avère donc nécessaire.

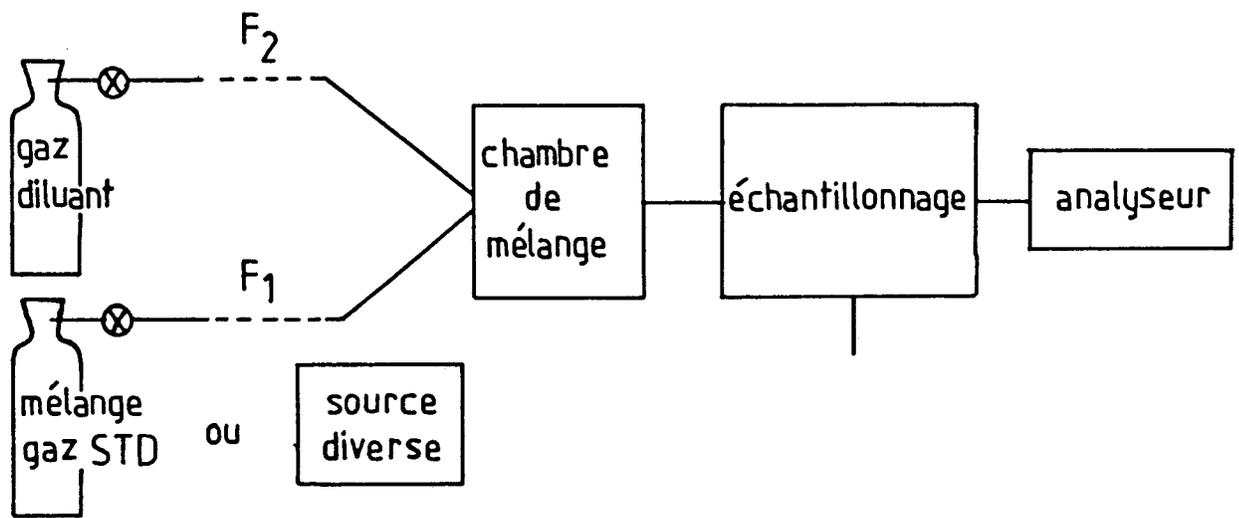


Figure 71 : Système de dilution dynamique à une étape

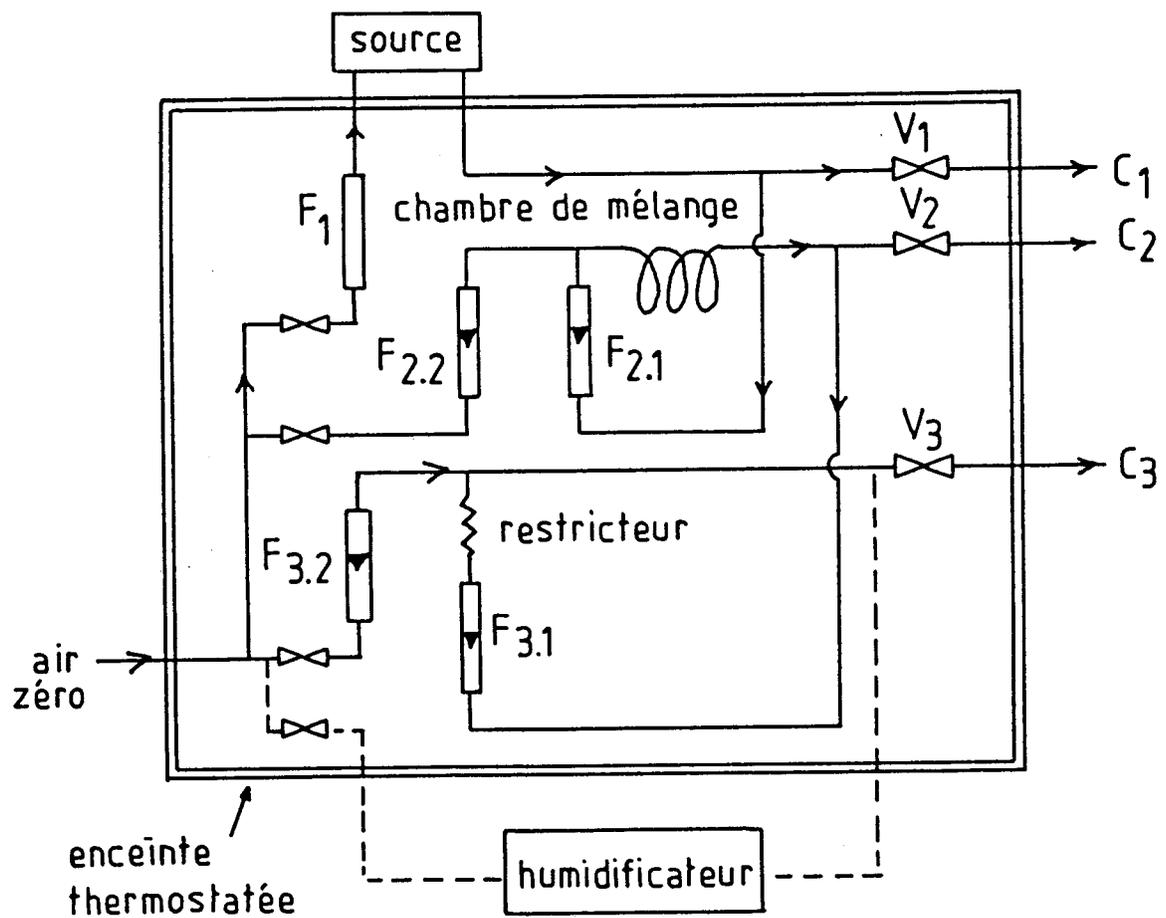


Figure 72 : Système de dilution multistades

122 - Système de dilution multistades :

a) Description :

Le montage de la figure 72 est tiré de la publication originale de Goldan et Coll (113).

La première dilution, en fait, est obtenue en faisant passer l'air zéro dans la source calibrée. Le taux de dilution ici dépend principalement de cette source et du débit. Les conditions ont été précédemment décrites (paragraphe 4) pour tous les polluants étudiés. Cela revient à disposer d'un flux F_1 , (≈ 2000 cm^3/min) de concentration C_1 de l'espèce intéressante.

Ensuite, une grande quantité de F_1 est évacuée par la vanne V_1 et une infime partie $F_{2.1}$ (entre 25 et 250 cm^3/min) est diluée par $F_{2.2}$ (≈ 2000 cm^3/min). L'air passe alors dans une chambre de mélange (constituée d'un tube téflon ϕ ext = 1/4" x 2 m) afin d'assurer une bonne homogénéité du flux résultant $F_{2.1} + F_{2.2}$ de concentration C_2 . Ceci constitue la deuxième étape.

La dernière étape de dilution se déroule de la même façon : on évacue la majeure partie de $F_{2.1} + F_{2.2}$ par la vanne V_2 . La partie récupérée du mélange $F_{2.1} + F_{2.2}$ nommée $F_{3.1}$ (de 25 à 250 cm^3/min) est alors régulée par une section capillaire (restricteur : ϕ int = 0,5 mm x 2 m) entre l'étape 2 et l'étape 3 pour éviter les interactions entre les débit-mètres (oscillations) puis diluée par $F_{3.2}$ (≈ 2000 cm^3/min) pour donner un flux $F_{3.1} + F_{3.2}$ de faible concentration connue C_3 que l'on peut envoyer dans l'analyseur.

A partir d'une concentration C_1 (sources calibrées) et par dilutions successives, on atteint des concentrations beaucoup plus faibles de la façon suivante :

$$C_2 = C_1 \cdot \frac{F_{2.1}}{F_{2.1} + F_{2.2}}$$

$$C_3 = C_2 \cdot \frac{F_{3.1}}{F_{3.1} + F_{3.2}} = C_1 \cdot \frac{F_{2.1}}{F_{2.1} + F_{2.2}} \cdot \frac{F_{3.1}}{F_{3.1} + F_{3.2}}$$

Rappelons que le gaz diluant utilisé est de l'air zéro que l'on a ultérieurement rendu "ultra pur" à l'aide d'un banc de purification (pièges de charbon actif et de tamis moléculaire en série).

Tout le système est placé dans une enceinte thermostatée ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

b) - Avantages

Seulement une petite partie $F_{2.1}$ de F_1 est diluée par $F_{2.2}$, ce qui augmente considérablement le taux de dilution. Cette opération est répétée une deuxième fois ce qui permet d'atteindre de très faibles concentrations en sortie du banc de dilution.

La dilution à plusieurs stades équivaut à utiliser un flux de dilution de 1000 l/min si on opère en une seule étape, avec seulement un modeste débit de 1,3 l/min (débit des appareils de mesure commerciaux).

On a évité l'utilisation de tout autre matériau que le téflon et l'inox pour sa conception ce qui permet le transport des espèces réactives.

Il a l'avantage de pouvoir convenir à plusieurs sources.

On n'a qu'une légère modification à faire pour faire intervenir des taux d'humidité correspondant aux niveaux ambiants (en pointillé sur le montage).

Ce système permet d'atteindre des flux de l'ordre de 100 ppt sans problèmes. Goldan et Coll (113) donnent une précision d'environ 10 % pour tout niveau de dilution mais l'expérience montre en fait que la précision est bien meilleure.

c) - Performances

Des essais ont été faits pour tester ses performances à l'aide de l'AC30M mais celui-ci à cause de sa limite de détection (5 ppb) ne nous permet de tester que la Voie 2.

Si on utilise pour $F_{2.2}$ et $F_{3.2}$, un débit de 2000 cm³/min et pour $F_{2.1}$ et $F_{3.1}$ un débit de 25 à 250 cm³/min chacun, le taux de dilution peut atteindre la valeur maximale de 6560, soit 81 pour chaque étape.

Ainsi, à titre d'exemple, si la source engendre un flux d'une espèce de l'ordre de 250 ppb, le signal pourra atteindre la valeur de 3 ppb sur la Voie 2 et la valeur de 40 ppt sur la Voie 3, ce qui correspond bien à nos ambitions.

la Voie 3 sera testée ultérieurement à l'aide d'un analyseur à chimiluminescence à bas niveau.

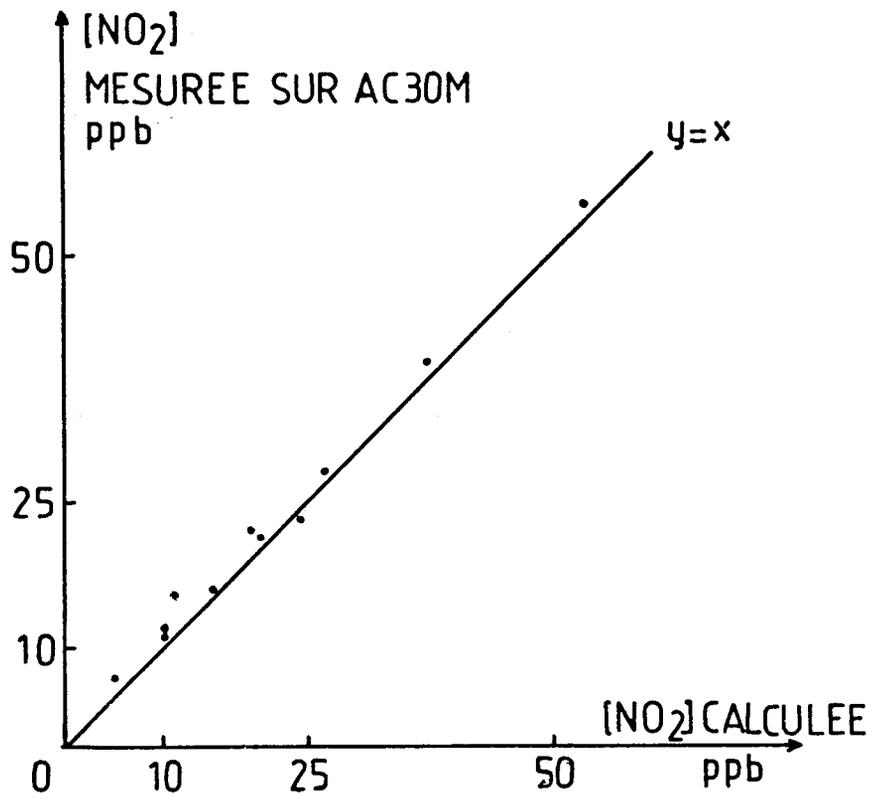


Figure 73 : Validité du banc de dilution

Quant à la Voie 2, elle donne de bons résultats :

Voie 1	Voie 2			
Tube à perméation : 40°C F ₁ = 1800 cc/min Signal NO ₂ = 200 ppb	F _{2.2} = 1675 cm ³ /min			
	F _{2.1} (cm ³ /min)	= 82,5		200
	Signal calculé (ppb)	= 10		23
	Signal mesuré AC30M (ppb)	= 12-13		24
Tube à perméation : 60°C F ₁ = 1600 cc/min Signal NO ₂ = 380 ppb	F _{2.2} = 1400 cm ³ /min			
	F _{2.1} (cm ³ /min)	= 225	150	105
	Signal calculé (ppb)	= 53	37	26,5
	Signal mesuré AC30M (ppb)	= 55	39	28
			40	11
			16	16

La figure 73 représente la concentration lue réellement sur l'AC30M sur la voie 2 en fonction de la concentration calculée à l'aide du taux de dilution. Les points expérimentaux sont proches de la droite théorique ($y = x$).

13 - UTILISATION D'UN ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE A BAS NIVEAU

Les analyseurs à chimiluminescence conventionnels ne sont pas fiables pour la mesure de concentration de l'ordre de quelques ppb et moins, parce qu'on travaille aux alentours de leur limite de détection et parce que les interférences de gaz comme un grand nombre de composés hydrocarbonés, le radical OH entraînent des erreurs de l'ordre de quelques ppb.

Les convertisseurs classiques au molybdène entraînent aussi des erreurs significatives à ces niveaux de concentration dues aux interférences des espèces autres que NO_2 (HNO_3 , NH_3 , P.A.N., etc...) qui sont convertis en NO. Ces erreurs peuvent facilement atteindre 5-10 ppb et en zones rurales surtout, ces taux sont supérieurs aux niveaux moyens ambiants.

Toutes ces sources d'erreurs peuvent être réduites grâce aux techniques employées par la Société TECAN à l'aide d'un analyseur de NO capable de mesurer, d'après ses constructeurs, avec confiance des concentrations pouvant descendre jusqu'au ppt. Il s'agit de l'appareil CLD 770 AL Ppt. S'il est combiné avec un convertisseur photolytique PLC 760, la mesure de NO_2 pratiquement libre de toute interférence est accomplie.

C'est ce que nous nous proposons de vérifier ici.

Dans un premier temps, la description précise de l'appareillage a été faite afin d'évaluer les améliorations qui ont été effectuées par rapport à l'AC30M.

131 - Principe

Cet appareil fonctionne sur le même principe que l'AC30M quant à la méthode de détection par la réaction de chimiluminescence entre NO et l'ozone mais quelques modifications y ont été apportées de manière à améliorer ses performances, d'une part du point de vue sensibilité, et d'autre part du point de vue sélectivité à NO_2 .

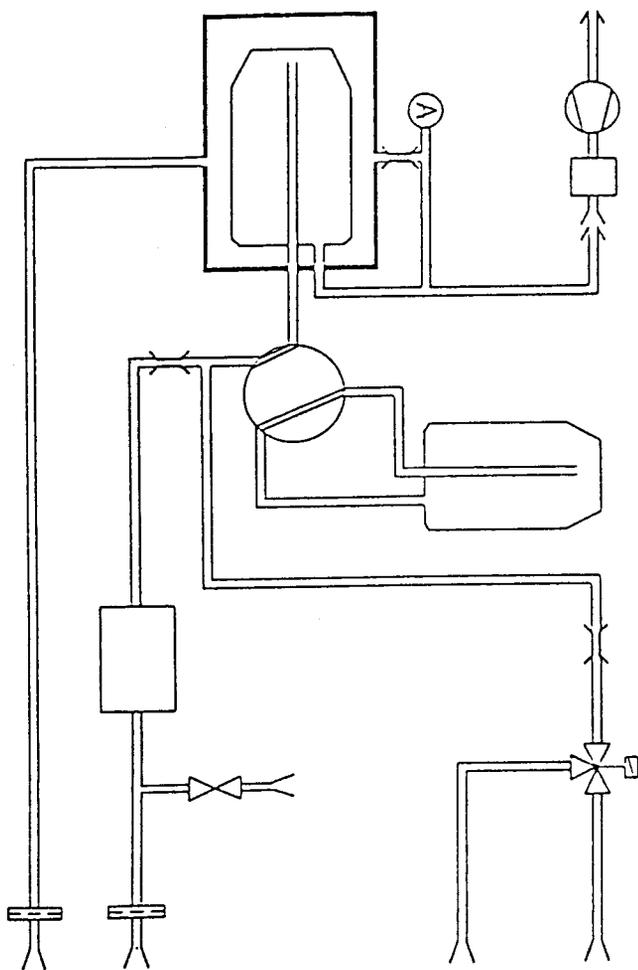
Les améliorations sont les suivantes :

Tout d'abord, la chambre de réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ est beaucoup plus grande; les réactifs en présence sont donc en plus grande quantité, ce qui augmente la sensibilité.

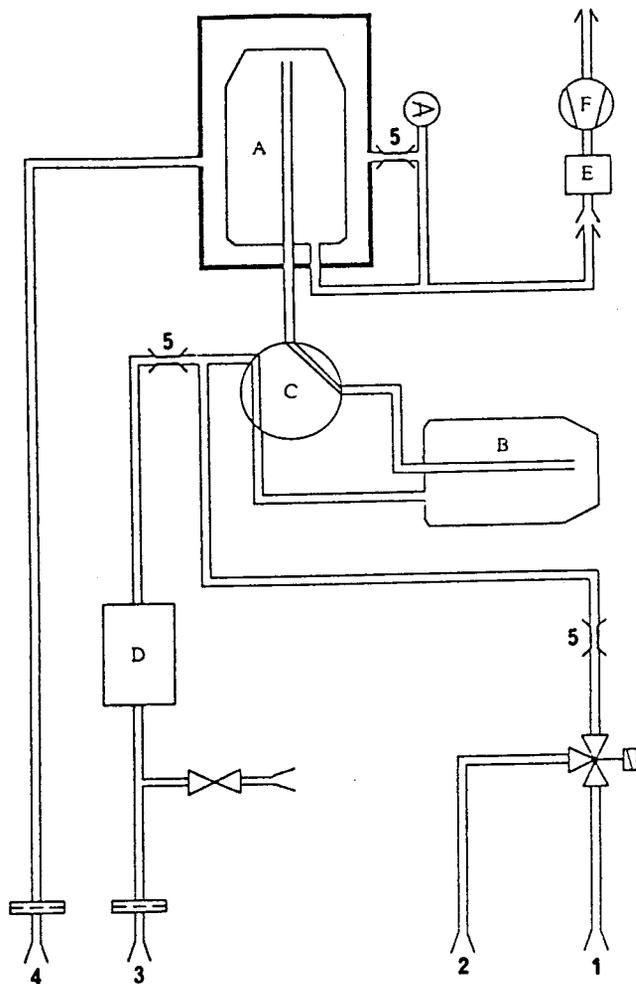
Ensuite, il existe sur cet appareil (figure 74) une voie avec préchambre qui permet d'éliminer les interférences chimiluminescentes. C'est un point important qui est basé sur la différence de vitesse de réaction entre NO, les espèces interférentes et l'ozone. Pour une mesure correcte de NO à des bas niveaux, il est important d'éliminer les contributions autres que NO au signal effectivement donné par l'appareil.

Cet instrument mesure en fait le signal dû au courant d'obscurité du P.M. (S_D) plus la contribution de NO (S_{NO}), mais le détecteur est sensible aussi au signal de chimiluminescence des réactions autres que celles entre NO et O_3 ; ce qui correspond à la contribution des réactions interférentes (S_I). S_I peut être significatif par exemple dans les zones rurales ou la nuit où S_I peut être plus grand que S_{NO} .

Le signal total est donc : $S_1 = S_{NO} + S_I + S_D$



a- Mesure du signal total S_1 (mode mesure)



b- Mesure du signal S_2 (mode zéro)

Légende : A Chambre principale
 B Pré-chambre
 C Vanne rotative
 D Générateur d'ozone
 E Destructeur d'ozone
 F Pompe

1 Entrée gaz échantillon
 2 Entrée gaz étalon
 3 Entrée oxygène
 4 Entrée air sec
 5 Régulateurs de débit
 (Restricteurs)

Figure 74 : Schéma de principe du TECAN (CLD 770 al ppt)

où donc S_D = courant d'obscurité
 S_I = interférences chimiques
 S_{NO} = concentration de NO

si $S_I = 0$ et S_D est connu, le courant d'obscurité donne la limite de détection de la concentration en NO.

Le signal d'interférence S_I peut être déterminé grâce à une préchambre. Ceci est possible parce que la plupart des réactions interférentes sont significativement plus lentes que les réactions suivantes :



c'est pourquoi le CLD 770 AL ppt utilise une petite préchambre (figure 74) où le NO réagit complètement avec l'ozone (alors que les interférents ne réagissent pas). Si le temps de séjour de l'échantillon dans la pré-chambre permet la désactivation complète de NO_2^* excité, le signal S_{NO} détecté par le P.M. dans la chambre de réaction principale est égal à zéro.

Des mesures alternatives avec ou sans désactivation de NO_2^* dans la préchambre permettent le calcul de la concentration réelle en NO dans l'échantillon gazeux :

$$S_1 = S_{NO} + S_I + S_D$$

$$S_2 = S_I + S_D$$

$$S_{NO} = S_1 - S_2$$

Par le mode 1 (mode de mesure), (figure 74 a) où le flux de gaz échantillon passe directement dans la chambre de réaction principale A, on obtient le signal S_1 .

Pour le mode 2 (mode zéro), (figure 74 b) l'échantillon entre en contact avec l'ozone d'abord dans la préchambre B puis dans la chambre A, on obtient alors S_2 . Ceci se fait alternativement grâce à la vanne commutatrice C. La différence des deux signaux correspond à la concentration NO.

Le photomultiplicateur est refroidi à une température stable de -10°C , ce qui diminue considérablement les fluctuations du courant d'obscurité. La sensibilité du détecteur gagne ainsi en stabilité et le bruit de fond est minimisé. Le P.M. de l'AC30M n'était qu'à 12°C .

Autre différence par rapport à l'AC30M : l'ozone est alimenté directement en oxygène plutôt qu'en air sec, ce qui augmente la formation et la concentration d'O₃ dans la chambre, où la réaction NO + O₃ est d'autant plus probable et donc favorisée.

Les chambres sont à basse pression (P = 15 mbar) ce qui favorise aussi la réaction.

De plus, l'entrée calibration est différente de l'entrée échantillon, ce qui permet de garder cette voie toujours propre et donc de rendre l'échantillon le plus fiable possible.

Une autre précaution a été prise :

La pompe en fin de circuit est équipée d'un destructeur thermique d'ozone où l'ozone est converti en O₂. De cette manière l'ozone ne peut enrichir l'atmosphère avoisinante, car spécialement dans le cas où l'on mesure des traces (ppt), il est prudent d'éviter le rejet de gaz artificiels. Ici il s'agit d'éliminer une source ponctuelle d'O₃ dans la zone de prélèvement pouvant alors modifier le rapport NO/NO₂.

Dans la même optique, un piège en charbon actif est aussi monté sur la pompe pour capturer les rejets d'huile.

Toutes les transformations déjà citées tendent donc à rendre cet appareil très sensible; tandis que plus particulièrement le fait d'utiliser un convertisseur photolytique où le NO₂ est converti en NO par photodissociation le rend plus spécifique à NO₂ d'après le constructeur, que le convertisseur thermocatalytique de l'AC30M.

La plage de photolyse de NO₂ étant située entre 320-420 nm, seul l'acide nitreux peut interférer (320-390 nm). L'acide nitrique et le P.A.N. ne sont pas photolysés. Ceci sera à vérifier notamment pour le P.A.N. pour qui la stabilité thermique (chauffe de l'appareil) est faible. Le problème de NH₄NO₃ semble bien résolu à l'aide d'un filtre téflon placé à l'entrée échantillon.

Pour les constructeurs, la réponse du PLC 760 au P.A.N. et HNO₃ est négligeable et les interférences dues à HNO₂ sont inférieures à 10 % .

Le risque de formation de NO₂ entre le PLC 760 et le CLD 770 est réduit par les conditions de basse pression.

132 - Méthode de calibration

Seule une méthode par dilution semble appropriée. Nous disposons pour cela du système de calibration dynamique (L.P.C.E.) représenté sur la figure 75, composé de :

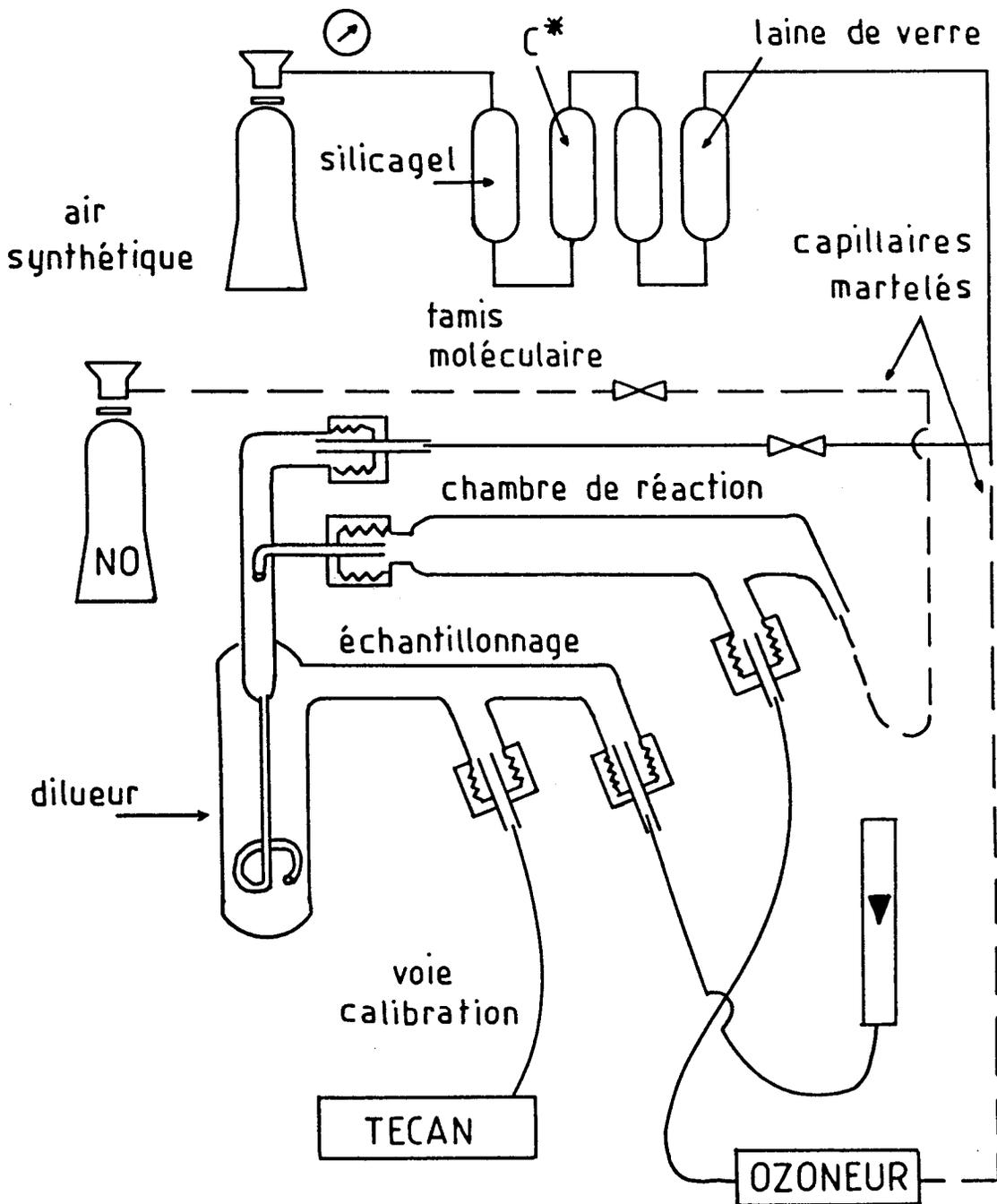


Figure 75 : Banc de calibration

- une bouteille étalon NO (8 ppm dans N₂),
- une bouteille d'air reconstitué reliée à un système de purification (air zéro),
- un générateur d'ozone,
- des débit-mètres pour l'air et le NO,
- des systèmes de régulation des débits (capillaires martelés de longueur préalablement déterminée) capable de les maintenir constants à la valeur désirée,
- une chambre de réaction pour la réaction quantitative de l'ozone avec un excès de NO,
- une chambre de mélange pour homogénéiser la dilution des produits dans l'air,
- une chambre de prélèvement reliée au TECAN (entrée calibration).

a) - Calibration du détecteur à chimiluminescence
CLD 770 AL ppt

L'ajustement du zéro de cet appareil est automatique.

En ajustant les débits du NO standard (STD) et de l'air zéro (Diluant) de façon à générer une concentration NO d'environ 20 ppb à la sortie du banc de dilution (NO_{out}), la concentration exacte est donnée par :

$$[\text{NO}]_{\text{out}} = \frac{F_{\text{NO}} \times [\text{NO}]_{\text{STD}}}{F_{\text{NO}} + F_{\text{D}}}$$

On alimente l'appareil (voie calibration) tout en lui indiquant cette valeur référence par l'intermédiaire du clavier. L'appareil détermine ainsi la correspondance entre le nombre de coups (le P.M. amplifie et convertit les impulsions de lumière émises en pulses électriques) et la concentration. Ensuite, lors de la mesure, il détermine une concentration inconnue par simple règle de trois.

b) - Calibration du convertisseur photolytique PLC 760

Cela revient à déterminer le coefficient de conversion W_K de NO₂ dans ce photolyseur à l'aide d'une titration en phase gazeuse.

Cette technique est basée sur la rapidité de la réaction en phase gaz entre NO et O₃ à produire des quantités stoechiométriques de NO₂ selon :



La nature quantitative de cette réaction est telle que quand la concentration NO est connue, la concentration de NO₂ peut être facilement déterminée.

L'ozone est ajoutée à un excès de NO (connu) dans le système d'étalonnage dynamique et la voie NO du détecteur à CL (calibrée en a)) est utilisée comme indicatrice du changement de concentration en NO.

Après l'addition de O₃, la baisse de concentration en NO observée sur la voie NO est équivalente à la concentration de NO₂ produite. Cette quantité de NO₂ générée dépend de la quantité constante d'ozone provenant de l'ozoneur préalablement réglé. on peut écrire :

$$[\text{NO}_2]_{\text{out}} = [\text{NO}]_{\text{orig}} - [\text{NO}]_{\text{rem}}$$

où $[\text{NO}_2]_{\text{out}}$ = NO₂ à la sortie du système,

$[\text{NO}]_{\text{orig}}$ = concentration de NO avant l'addition d'O₃,

$[\text{NO}]_{\text{rem}}$ = concentration de NO restant après.

Le facteur de conversion W_k est égal à la quantité de NO₂ convertie dans le photolyseur c'est-à-dire réellement détectée sous forme de NO ($[\text{NO}_2]_{\text{conv}}$) sur la quantité à la sortie du système d'étalonnage ($[\text{NO}_2]_{\text{out}}$).

$$W_k = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{conv}}}{[\text{NO}_2]_{\text{out}}}$$

Cet appareil peut faire intervenir également la notion de NO_c (converti) :

$$\text{NO}_c = \text{NO} + \text{NO}_2 \times W_k$$

133 - Résultats

Le but de cette manipulation est de vérifier les performances du TECAN. Notre première intention était d'utiliser le montage de la figure 76 constitué essentiellement :

- d'un banc de purification de l'air zéro,
- de la source,
- du banc de dilution décrit précédemment,
- de l'AC30M et du TECAN.

L'AC30M est relié à la Voie 1 et nous donne le signal directement à la sortie de la source, le TECAN est relié à la Voie 2 ou 3 suivant les taux de dilution et concentrations que l'on désire atteindre.

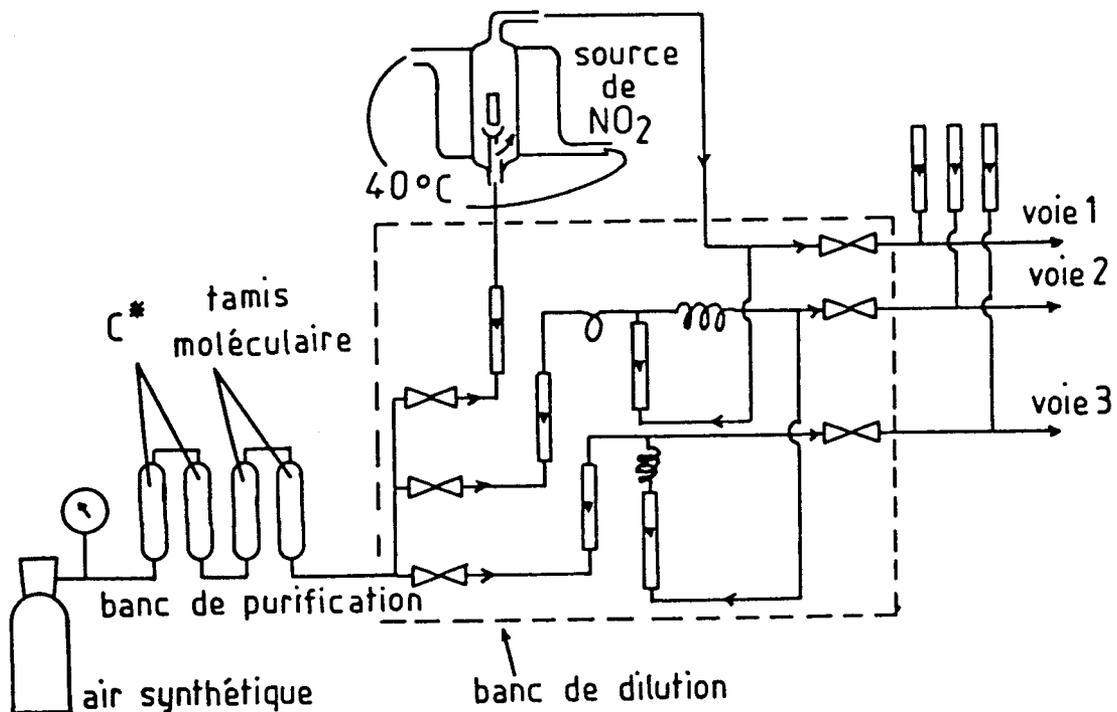


Figure 76 : Montage utilisé lors des premiers essais du TECAN

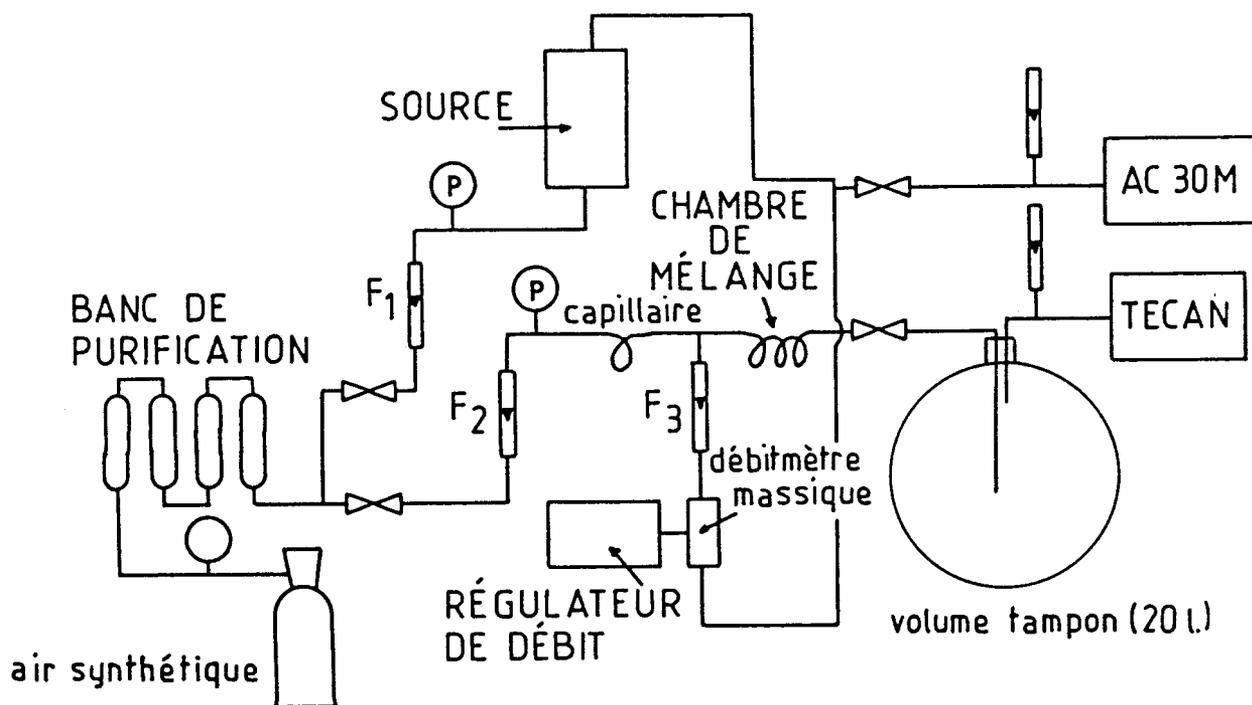


Figure 77 : Banc de dilution adapté au TECAN

Les deux appareils doivent travailler à pression atmosphérique (Té en amont).

Cependant, bien des problèmes nous sont apparus :

En mode NO-NO₂, l'appareil fonctionne de façon alternative en basculant automatiquement sur l'une et l'autre des 2 voies. Ce passage d'une voie à l'autre se fait aussi avec un changement de débit important (du simple au double). Ceci entraîne une perturbation des débits de dilution et donc du taux de dilution. Dans ces conditions, on ne peut effectuer de mesures correctes.

Le montage a donc été modifié (figure 77) de façon à obtenir un taux de dilution constant quelque soit la voie sur laquelle l'appareil bascule. La première modification consiste à insérer dans le montage un régulateur massique de débit (MKS) à l'endroit où les perturbations se faisaient le plus ressentir à savoir pour réguler le débit F₃ bien plus petit que les 2 autres (de 25 à 250 cm³/min pour 2000 et 3000 cm³/min pour F₁ et F₂ respectivement). Son rôle est de garder bien constant le taux de dilution. Ensuite nous avons intercalé un volume tampon (ballon de 20 litres) entre le TECAN et le banc de dilution, ce qui a pour effet d'amortir les variations brusques de débit provoquées par les changements de voie du TECAN et d'optimiser les conditions de fonctionnement du régulateur de débit qui réagit moins vite aux variations brutales.

a) - Premiers essais

- Essai du banc de purification

L'air provenant du générateur Aadco ou de l'air synthétique passant sur notre banc de purification en ressort relativement propre : sur le TECAN on peut observer un bruit de fond de l'ordre de :

- . 0,060 ppb pour NO
- . 0,220 ppb pour NO₂

Nous pensons pouvoir améliorer cela grâce à un meilleur conditionnement des pièges (par exemple à 400°C sous flux d'azote pendant un certain temps). Il est évident que pour l'instant nous ne pouvons pas étudier de flux de polluants dont la concentration est inférieure à ce bruit de fond.

- Essai du banc de dilution

Quand on compare le signal NO₂ prévu à la sortie du tube à perméation calibré et de notre banc de dilution à celui lu réellement sur le TECAN et ceci à différents taux de dilution, on

observe une bonne corrélation. La différence entre les 2 correspond en fait au signal de l'air zéro. Ceci est résumé dans le tableau suivant :

.Tube à perméation NO₂: F₁=2000 cm³/min
P = 661 mg/min
T = 40° C

.Air zéro: F_{1u}=3000cm³/min
P = 2,2bar
F₂ = F_{1u} x √2,2 = 4450 cm³/min

Concentration prévue (ppb)	concentration lue (ppb)	Ecart (ppt)
Sur AC30M: C ₁ = $\frac{P \times (24,46/46)}{F_1} = 176$ ppb	172	
Sur TECAN: : C ₂ = C ₁ $\frac{F_3}{F_2 + F_3}$ F ₃ :	w _x = 0,61 NO _c -NO NO ₂ = $\frac{\quad}{w_x}$	
----- : 25cm ³ /min: C ₂ = 0,983 :	NO _c = 0,81 NO = 0,130 NO ₂ = 1,1	120
----- : 50cm ³ /min: C ₂ = 1,955 :	NO _c = 1,46 NO = 0,110 NO ₂ = 2,2	245
----- : 100cm ³ /min: C ₂ = 3,868 :	NO _c = 2,68 NO = 0,160 NO ₂ = 4,1	232

Remarquons que 25 cm³/min semble être le débit minimal pour F₃ à pouvoir être régulé. Nous travaillons ici aux limites de fonctionnement du régulateur de débit ce qui explique que l'écart entre les 2 signaux (prévu et lu) est faible par rapport au bruit de fond.

b) - Etude de l'influence de l'humidité relative

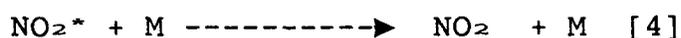
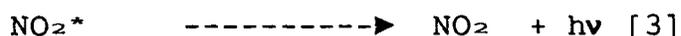
Cette étude a été faite en intercalant un humidificateur entre le banc de purification et le banc de dilution. On fait varier l'humidité relative en faisant varier la température de l'humidificateur.

Celui-ci n'accepte que des basses pressions ($P \approx 3$ bars) à cause de sa conception. Aussi nous avons dû nous placer en mode de lecture NO_c continu, ce qui permet de travailler avec un débit constant, le plus faible (1,5 l/min) et ainsi de réduire la pression en amont. Nos résultats sont exprimés sur la figure 78.

	Air Sec (r.h. = 0 %)	r.h. = 100 %	variation
AC30M	$NO_2 = 222$ ppb	184	17 %
TECAN	$NO_c = 2,86$ ppb	2,38	17 %

Nous remarquons donc un fait très important et pourtant souvent passé sous silence dans la littérature : le signal de chimiluminescence détecté décroît quand l'humidité relative augmente, à savoir de 17 % quand l'humidité passe de 0 à 100 %. Cela a été remarqué aussi bien pour le TECAN que l'AC30M.

Ceci peut s'expliquer parce que l'on appelle le "Quenching" : les réactions entre NO et un excès d'ozone peuvent être décrites comme suit :



NO_2^* représente la molécule activée NO_2 , M les molécules telles que N_2 , O_2 , H_2O pouvant la désactiver par collision. La désactivation spontanée de NO_2^* est celle qui émet de la lumière et donc donne un signal. Par contre, une grande portion de NO_2^* perd son état excité sans émission de lumière par collision avec ces autres molécules, ce qui affaiblit le rendement et donc le signal, et H_2O y contribue.

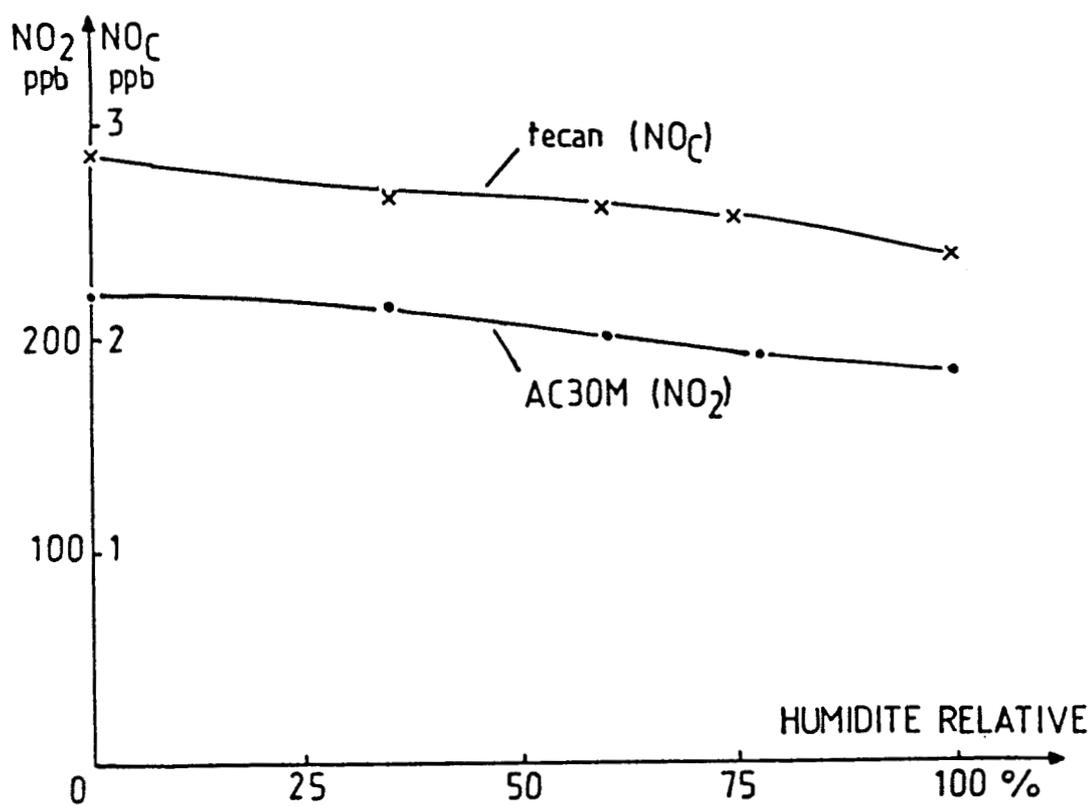


Figure 78 : Influence de l'humidité relative

L'eau en phase vapeur semble donc être reconnue comme un "quencher" efficace, ce qui pourrait expliquer que la sensibilité des appareils décline quand l'humidité relative augmente.

Afin d'augmenter le rendement de [2], la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ doit se passer à basse pression. Cependant, le phénomène de collision entre les molécules excitées de NO_2 et d'autres molécules ambiantes reste important. La plupart est dû notamment aux constituants principaux de l'air (N_2 et O_2). Cependant, l'étalonnage est fait dans les mêmes conditions que l'échantillonnage et donc l'effet est annulé. En revanche, la calibration est faite à partir d'air sec, alors que les prélèvements peuvent être faits avec de l'air à humidité variable. A titre d'exemple, lors de la campagne d'Alsace, l'humidité relative variait de 50 à 100 % et donc c'est un facteur important à prendre en compte.

c) - Réponse à d'autres composés azotés

Quand on compare les spectres d'absorption des composés suivants : NO_2 , HNO_3 , HNO_2 et le P.A.N., seul l'acide nitreux semble pouvoir interférer lors de la photolyse de NO_2 (figure 79). Mais nous avons quand même voulu tester l'appareil.

- Le P.A.N. :

Nous avons à notre disposition deux versions du convertisseur PLC 760 : une ancienne version où le tube photolytique n'est pas isolé et où la chaleur dégagée par l'instrumentation alentour (jusqu'à 50°C) peut influencer le comportement du convertisseur et une version plus récente où le convertisseur photolytique est isolé thermiquement. Ce défaut attribué à la première version peut entraîner des interférences plus élevées quand on connaît la faible stabilité thermique du P.A.N. et c'est effectivement ce qu'on a observé (figure 80). La réponse du TECAN au P.A.N. est plus importante et proche de la linéarité en utilisant la première version de convertisseur (11 à 13 %) alors que pour la seconde version, la réponse est plus faible pour des concentrations plus élevées (7 % pour un signal de 20 ppb, 14 % pour 1,5 ppb). Cette différence peut être attribuée à l'effet thermique (mauvaise isolation du convertisseur). Cependant, la nouvelle version répond au P.A.N. de l'ordre de 10 % en moyenne.

Ceci peut provenir d'une décomposition dans le circuit (surchauffe de l'appareil 35°C , partie métallique, etc...) plutôt qu'à la photolyse partielle du P.A.N. .

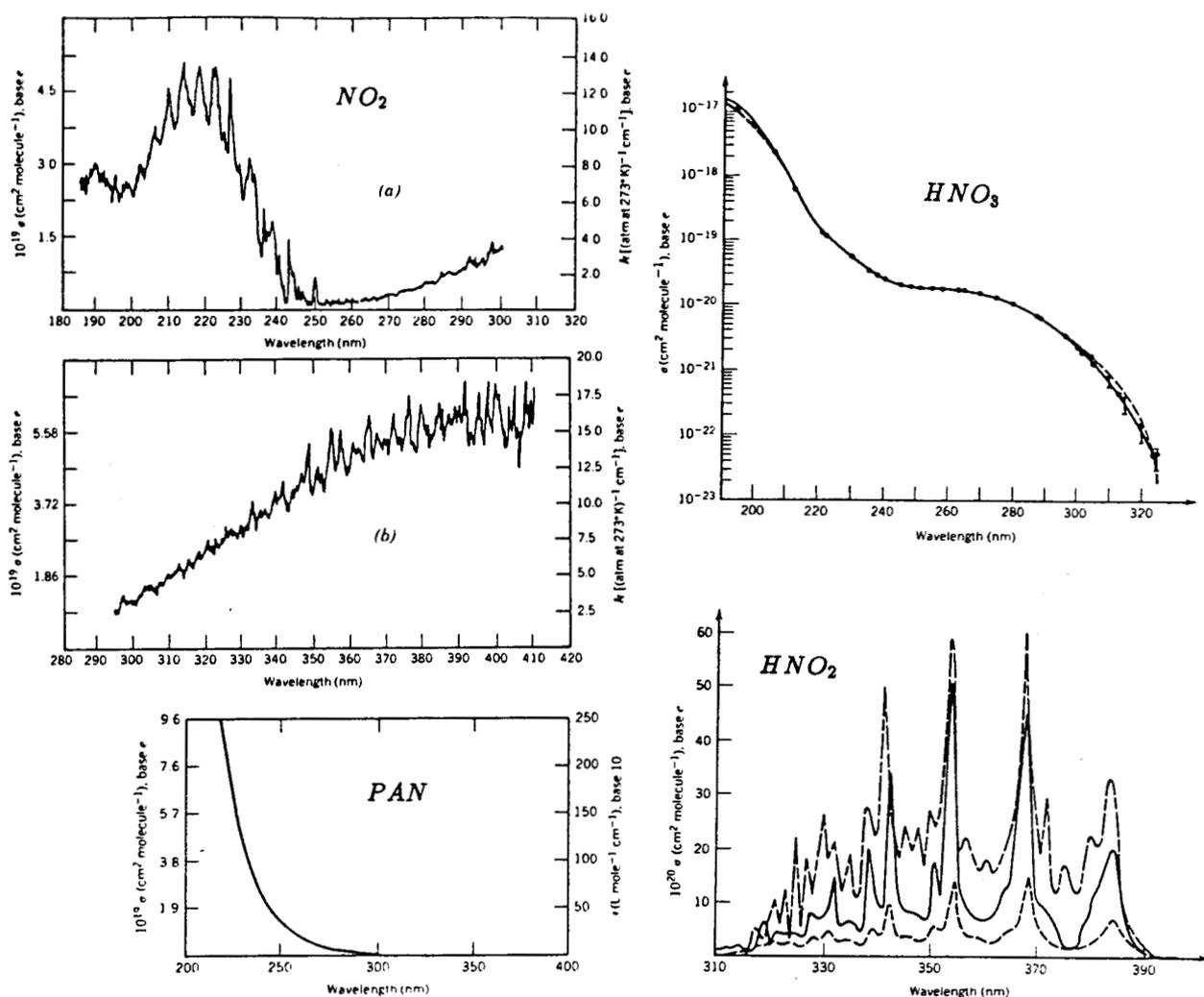


Figure 79 : Spectres d'absorption du PAN, de l'acide nitrique, de l'acide nitreux et de NO_2

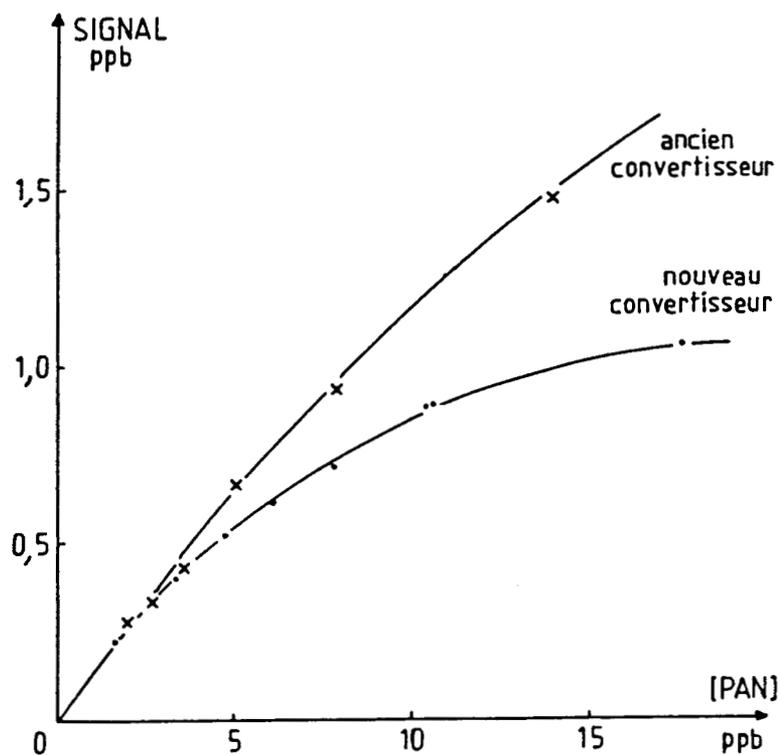


Figure 80 : Réponse du TECAN au P.A.N

- HNO₂

Nos essais avec de l'acide nitreux (60 ppb, 24 % r.h.) nous ont amenés à la conclusion suivante : le TECAN y répond à 23 % en moyenne ce qui est bien au dessus des 10 % annoncés par les constructeurs.

- HNO₃

La réponse du TECAN à l'acide nitrique est négligeable : ceci a bien été vérifié en envoyant des concentrations d'HNO₃ entre 0 et 5 ppb. Nous avons évité d'envoyer des concentrations supérieures afin de ne pas polluer l'appareil par d'éventuelles adsorptions.

Ce type de convertisseur n'est pas aussi sélectif que prévu à NO₂. De plus, il ne répond pas à l'acide nitrique composé que l'on s'était fixé de doser. Donc, le TECAN nous intéresse plus par le fait qu'il nous permet d'atteindre de très faibles concentrations en NO par sa très faible sensibilité, que par le fait qu'il est plus spécifique.

14 - ANALYSEUR AU LUMINOL

Dans l'appareillage proposé au paragraphe 15 nous envisageons d'utiliser un analyseur de NO₂ au luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) pour sa spécificité. En effet, il devrait nous apporter un plus quant au dosage de NO₂, mailon du but que l'on s'était fixé.

141 - Principe

Cet appareil opère cette fois-ci en détectant la chimiluminescence produite par NO₂ quand il rencontre une surface

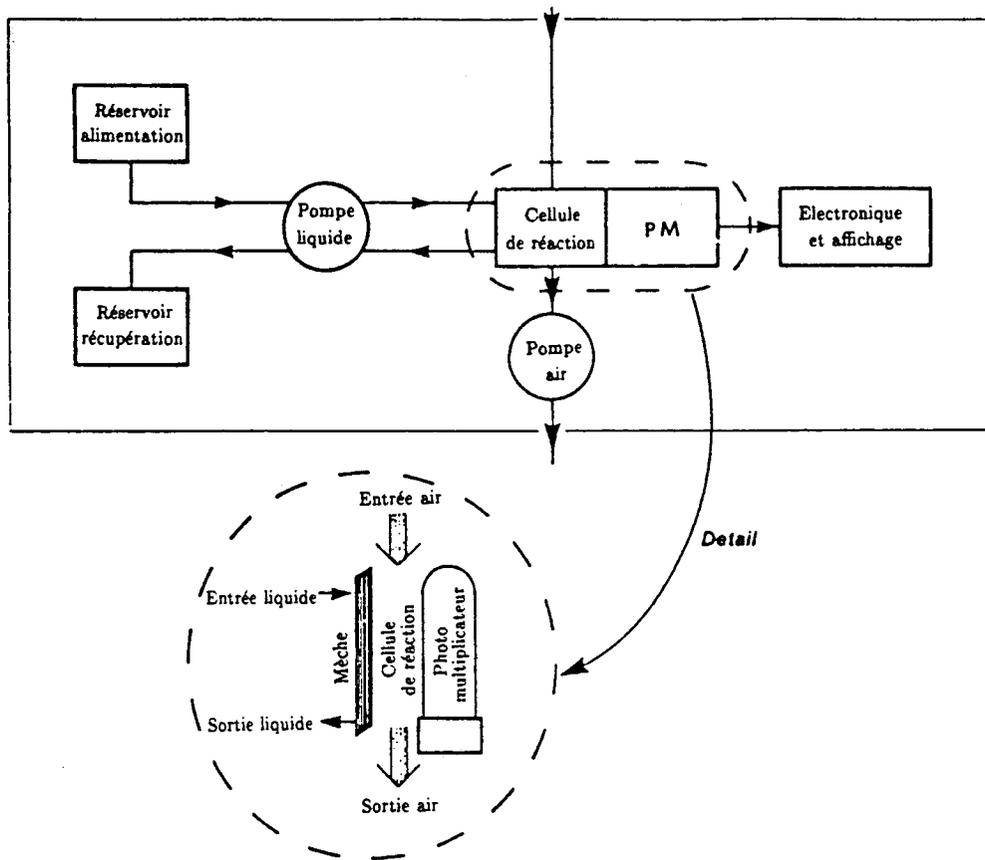
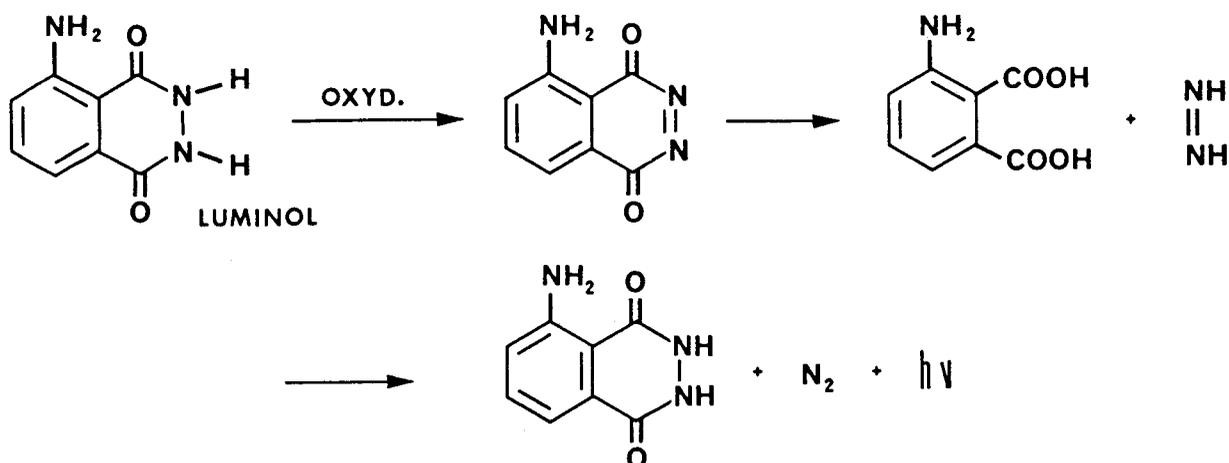


Figure 81 : Schéma de principe du détecteur au luminol

mouillée d'une solution alcaline à formulation bien déterminée contenant du luminol, comme sur la figure 81. Cette solution est renouvelée en continu à l'aide d'une pompe péristaltique.



Contrairement aux appareils à chimiluminescence déjà cités, il mesure NO₂ directement et ne demande pas de conversion préalable en NO ce qui permet donc une meilleure sélectivité à NO₂ (limite de détection 5 ppb, temps de réponse 1 s).

- Interférences

D'après différentes équipes (114,115), il ne répond pas à H₂O₂ (en absence d'ion métallique), NO, HNO₃, NH₃, CO, CO₂, SO₂, et les nitrates organiques. Seules des interférences ont été relevées pour l'O₃ et le P.A.N. . La réponse à l'ozone a été réduite à 0,2 % par rapport à une concentration équivalente de NO₂ par ajustement de la composition de la solution. De plus, la présence de NO réduit le signal d'environ 5 %.

Wendel et Coll prennent plus de précautions : O₃ donne une interférence avec le luminol. D'après eux, la réponse de l'appareil à la réaction entre O₃ et la solution de luminol est 750 fois plus faible que celle obtenue par une concentration égale en NO₂. Pour des mesures à bas niveaux de NO₂ dans l'air ambiant où la concentration d'ozone est bien souvent au moins 750 fois supérieure à celle de NO₂, il est nécessaire de piéger l'ozone ou de faire la correction.

Cette interférence est réduite par l'addition de Na₂SO₃ et méthanol dans la solution mais pas totalement. Pour réduire de 100 % cette interférence, ces auteurs utilisent des filtres de coton (trappe contenant 500 ml de ces fibres imprégnées) ayant

pour effet de contenir complètement O_3 avec 5 % de perte en NO_x et pas de changement du rapport NO/NO_2 .

D'après eux, toujours, la réponse de l'instrument au P.A.N. reste quelque peu incertaine et semble dépendre de la nature et de la concentration de l'alcool utilisé dans cette solution.

Nous sommes sur le point d'acquérir un exemplaire de cet appareil de la Société Scintrex/Unisearch qui est intéressant pour nous pour doser NO_2 sélectivement. Mais il sera nécessaire de le tester : d'après les constructeurs, la réponse du P.A.N. est inférieure à 25 % mais cela ne nous préoccupe pas; cette interférence pourra être corrigée car nous sommes en mesure de doser le P.A.N. par chromatographie. La réponse de l'ozone est inférieure à 1 % mais la possibilité de piéger cette espèce est encourageante : dans ce qui suit, on exposera nos propres essais sur ce sujet.

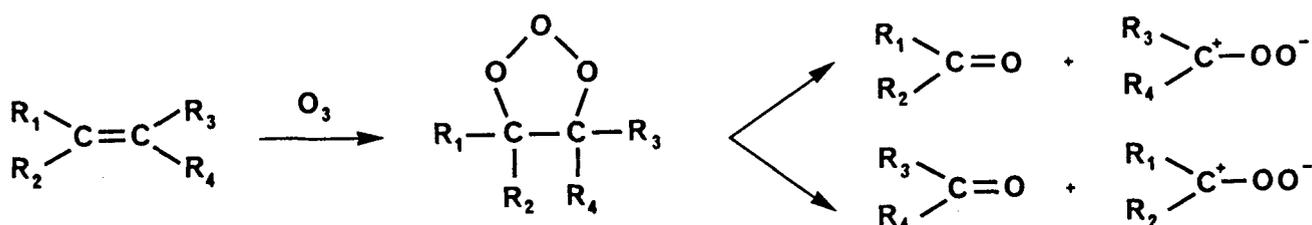
Enfin, nous n'avons trouvé aucune information sur HNO_2 quelques soient les publications étudiées. Ceci fera l'objet d'une étude ultérieure.

142 - Piégeage de l'ozone

- Dénudeur à eugénol

Le problème majeur de cet appareil au luminol semble donc être l'interférence notable de l'ozone. Suite à un article de Possanzini et Coll (116), nous avons voulu tester un dénudeur à eugénol (4 allyl-2-méthoxyphénol) pour piéger cet ozone ou plutôt le détruire .

En effet, grâce à cette capacité spécifique de l' O_3 à réagir avec un alcène par ozonolyse suivant ce mécanisme :



On peut le faire disparaître sélectivement de notre échantillon.

Le dénudeur est préparé de la même façon que les autres en utilisant une solution d'eugénol à 10 % dans le méthanol.

- Analyseur d'ozone

Afin de tester ce dénudeur nous disposons également au laboratoire d'un analyseur d'ozone automatique DASIBI 1003 PC par spectrophotométrie d'absorption U.V. qui consiste à mesurer l'absorption de O_3 à 254 nm. La concentration est reliée à l'atténuation de lumière par la loi de Beer Lambert.

Description :

Un schéma de l'appareil DASIBI est présenté sur la figure 82 : l'air passe alternativement soit dans la cellule de mesure, directement, soit en passant d'abord dans un système catalytique qui décompose O_3 sélectivement avant de passer dans la cellule et la différence entre les deux lectures donne la concentration en ozone. La cellule de mesure est représentée figure 83.

La lampe U.V. utilisée est une lampe à vapeur de mercure qui émet à 253,7 nm, émission où l'absorption par l'ozone est maximale. Le destructeur d'ozone est un système catalytique de dioxyde de manganèse MnO_2 , excellent catalyseur de la réaction $O_3 \longrightarrow \frac{3}{2} O_2$ par laquelle l'ozone est sélectivement soustrait de l'échantillon.

Il peut perdre de son activité catalytique par exposition aux sulfures contenus dans l'atmosphère.

La limite de détection est de 1 ppb et le temps de réponse d'environ 10 secondes. Les seules interférences possibles sont dues à des molécules absorbant dans l'U.V. (mercure, produits organiques...).

L'appareil est également muni d'un ozoneur calibré pour étalonner la partie détection. Il s'agit d'une chambre à travers laquelle passe l'air zéro et est exposé à une lumière U.V. de longueur d'onde de 185 nm; longueur d'onde à laquelle les molécules d'oxygène se cassent en radicaux $O\cdot$ qui vont se recombinaison avec les molécules d' O_2 non affectés pour donner les molécules d' O_3 . La quantité d'ozone ainsi produite est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière, et donc ajustable. Ce type de générateur d' O_3 semble préférable à ceux procédant par des décharges électriques pour générer un flux stable.

Mode opératoire :

Notre but était donc de mesurer le signal O_3 à la sortie de l'ozoneur avant et après passage sur le dénudeur à eugénol et

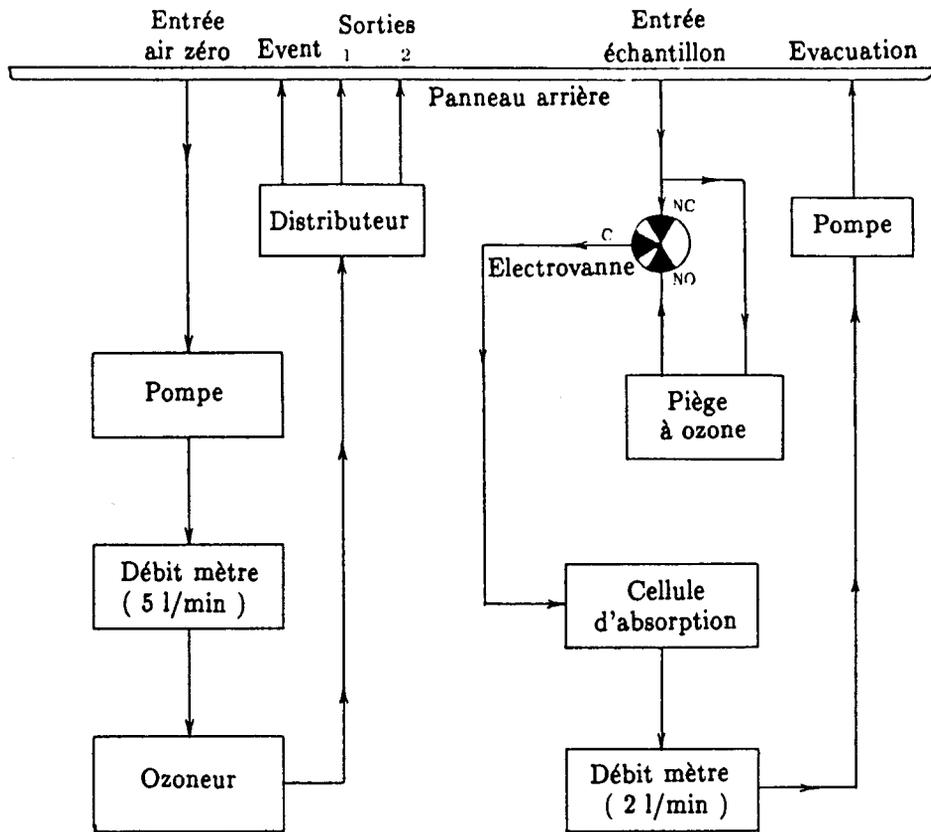


Figure 82 : Schéma de principe de l'analyseur d'ozone

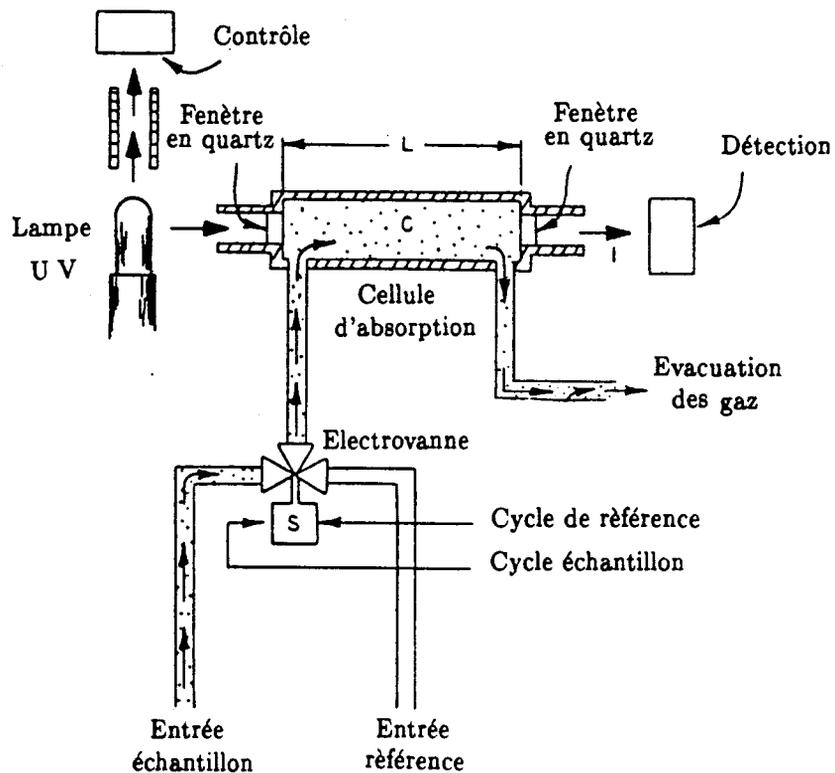


Figure 83 : Cellule de mesure

de déterminer ainsi son efficacité. Mais il s'est révélé que l'eugénol déposé sur les parois du dénudeur, s'évaporait petit à petit puis répondait à l'analyseur.

De plus, cette interférence de l'eugénol (en excès) était beaucoup trop grande par rapport aux concentrations d'ozone étudiées (de l'ordre de 100 ppb). Nous avons essayé tout de même d'opérer par différence (figure 84).

On peut observer sur cette courbe (signal sur l'analyseur d'ozone à la sortie du dénudeur en fonction du temps) :

- de 0 à 1 h 00: signal dû à l'eugénol seul (ozoneur sur arrêt)
- après 1 h 15: ozoneur en marche et réglé à 100 ppb
- jusqu'à 3 h 00: l'eugénol semble être consommé par l'évaporation mais aussi par la réaction d'ozonolyse.
- après 3 h 00: pratiquement tout l'eugénol est consommé, le signal d'O₃ remonte pour se stabiliser à 100 ppb; il n'est plus détruit par la réaction avec l'eugénol.

Ce qui tend à montrer que l'O₃ est bien retenu par l'eugénol mais cela ne nous permet pas de dire dans quelle proportion.

- Méthode chimique

Il était donc nécessaire de procéder plutôt à l'aide d'un dosage chimique.

Là encore nous avons le choix entre 2 types de méthodes:

- Les dosages par iodométrie :

La procédure est basée sur la réaction entre l'ozone (O₃) et l'iodure de potassium (KI) pour former de l'iode selon :



L'ozone est absorbé dans une solution 0,1M d'acide borique contenant 1% de KI et l'iode formé réagit avec un excès d'iodure I⁻ pour former l'ion triiodure (I³⁻) qui est mesuré par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 352 nm. C'est la méthode KBI (117).

Soit l'ozone est absorbé par une solution d'iodure de potassium 1 % contenant une quantité connue de thiosulfate et du bromure de potassium 2 %.

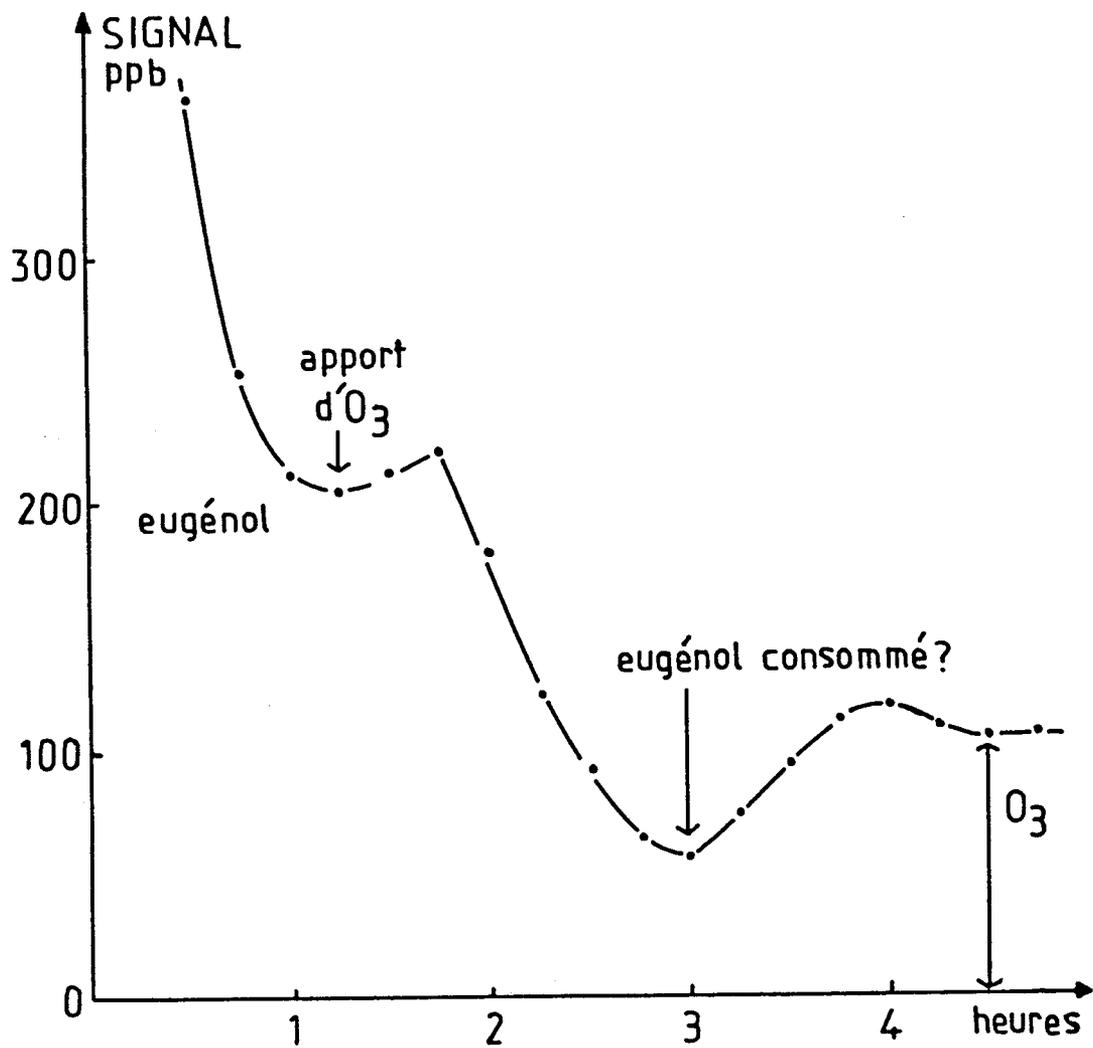


Figure 84 : Piègeage de l'ozone sur un dénudeur à eugenol

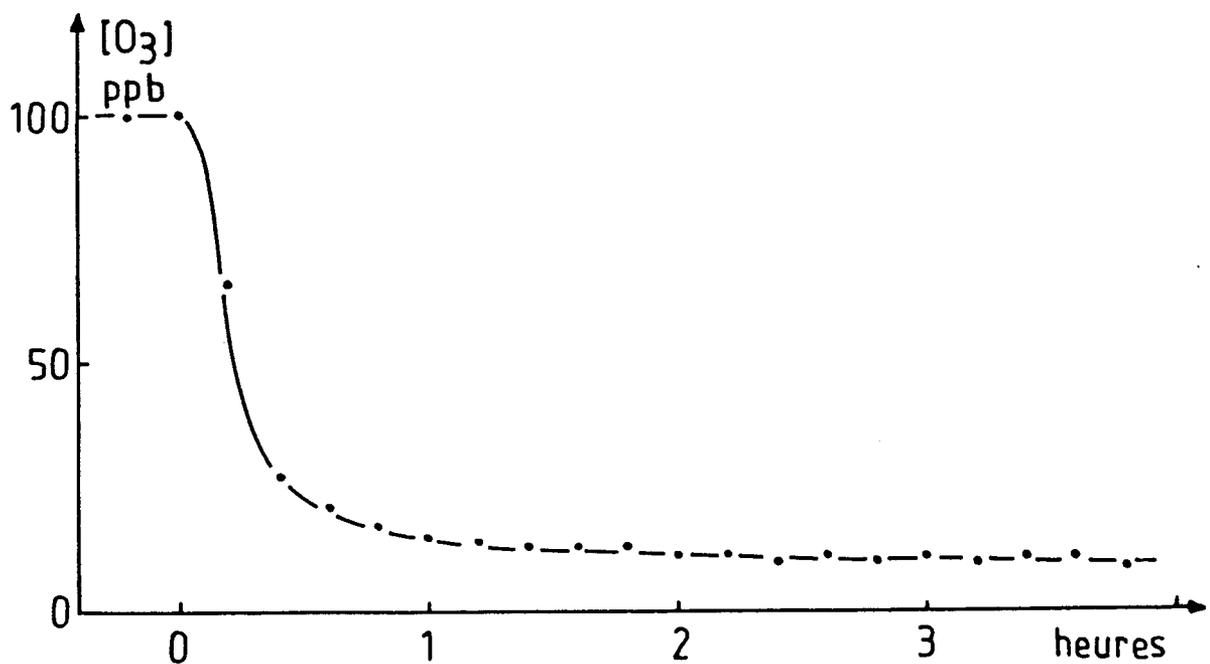


Figure 85 : Piègeage de l'ozone sur du coton

C'est la méthode KIBRT (118) qui consiste à faire réagir O_3 avec des ions I^- :



Les ions I_3^- libérés réagissent avec $Na_2S_2O_3$ présent en excès. L'excès restant est alors détruit par addition d'une quantité connue d'iode, après quoi on mesure l'absorbance de la solution à 352 nm.

Mais ces méthodes sont compliquées, soumises à de nombreuses interférences et de plus doser l' O_3 après le dénudeur revient à doser des traces (quelques ppb).

La méthode que nous avons préféré utiliser est une méthode plus précise inspirée de la publication de Collard et Pryor (119) et revue par J.C. DECHAUX (120) dont voici le principe:

- Le dosage par ozonolyse :

La méthode de Collard et Pryor consiste à faire réagir O_3 avec du 1-1-diphényléthylène (DPE), ce qui donne du formaldéhyde avec un rendement de 90 %. H_2CO ainsi formé donne un produit d'addition avec SO_2 (sous forme de dichlorosulfite-mercure de sodium), produit qui réagit avec de la pararosaniline en donnant un colorant dont on mesure l'absorbance à 580 nm.

Les auteurs indiquent qu'en ajoutant du mésitol (2,4,6-triméthyl phénol), aucune interférence n'a été décelée; ce corps éliminant tout initiateur de radicaux libres.

La courbe d'étalonnage est tracée à partir d'une solution mère de formaldéhyde.

Cette méthode présente un autre avantage notable : cette fois-ci cela revient à doser après passage sur le dénudeur, 100 ppb environ d' H_2CO .

Voici donc comment nous procédons :

Un flux de 100 ppb, à la sortie de l'ozoneur est envoyé dans le dénudeur où l'ozone réagit avec l'eugénol pour donner du formaldéhyde qui sera piégé par barbottage de la même façon que ci-dessus puis par bilan stoechiométrique, nous obtenons ainsi l'efficacité du dénudeur.

Réactifs :

- solution de tétrachloromercure II de sodium (A)
 - . 27,2 g de chlorure de mercure II
 - . 11,6 g de chlorure de sodium dans 1 l d'eau distillée

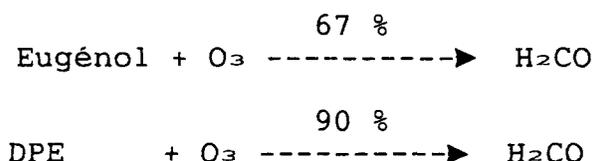
- solution de dichlorosulfitomercurate II de sodium
 . 0,25 g de sulfite de sodium dans 25 ml de (A) fraîchement préparée
- solution de pararosaniline
 . Ajouter 0,448 g d'acétate de pararosaniline à 67,5 ml d'acide chlorhydrique et diluer à 250 ml
- solution de mésitol à 20 % dans du xylène.

Mode opératoire :

Après un temps d'échantillonnage approprié, verser le formaldéhyde récolté dans une fiole de 25 ml, ajouter 1 ml de la solution de dichlorosulfitomercurate de sodium et 2 ml du réactif de pararosaniline, mélanger et compléter jusqu'au trait de jauge. Attendre entre 22 et 28 minutes puis déterminer l'absorbance à 480 nm.

Nos premiers essais n'ont pas été concluants : en effet, nous avons obtenu des valeurs de 120 % pour l'efficacité. Ceci devra être refait en prenant plus de précautions, notamment purifier l'eugénol par barbotage à l'azote pour éliminer le formaldéhyde éventuellement présent.

Remarquons que Collard et Pryor ont déjà testé l'eugénol pour piéger l'ozone mais par barbotage (pas sous forme de dénudeurs). Leurs résultats sont les suivants :



Donc, cette possibilité de piégeage de l'ozone reste digne d'intérêt.

Cependant, des essais ont également été effectués à l'aide d'un piège (dimensions : $\phi = 3$ cm, $L = 25$ cm) rempli de coton. Cette méthode semble tout aussi prometteuse. Comme on peut le voir sur la figure 85, sous un flux d'ozone de 100 ppb, ce type de piège en retient 90 % (valeurs quart-horaires). Cette efficacité pourra être améliorée par exemple en augmentant les dimensions ou encore en imbibant le coton d'eugénol ou de D.P.E. .

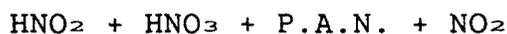
15 - APPLICATION DE CES RESULTATS A LA MESURE SIMULTANEE DES CINQ ESPECES ENVISAGEES (hors ammoniac et NO)

En réalisant le montage de la figure 86, système à plusieurs voies à mesure séquentielle et en mesurant en même temps le peroxyde d'azote par un détecteur à luminol, nous pensons résoudre le problème. En effet, nous avons 5 inconnues et nous pouvons dire qu'il nous faut 5 équations. Sur cette figure :

- sur la voie 1, passage dans la voie chaude de l'AC30M à 350°C, on obtient un signal qui sera la somme :



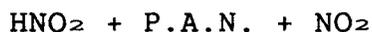
- sur la voie 2, avec four annexe à 250°C et convertisseur molybdène à 350°C, on aura la même réponse, sauf le signal dû à NH_4NO_3 qui est alors nul, soit la somme :



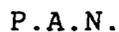
- sur la voie 3, on met en série un dénudeur à NaCl qui retient sélectivement l'acide nitrique et n'a aucun effet sur l'acide nitreux, le nitrate d'ammonium, le P.A.N. et NO_2 et qui conduira sur le convertisseur à molybdène à un signal qui sera la somme :



- sur la voie 4, on envoie le mélange initial dans le convertisseur à molybdène à température ambiante. On a une réponse qui sera la somme :



- sur la voie 5, on utilise le même procédé mais en plaçant en ligne un dénudeur à guaiacol retenant tout sauf le P.A.N., le signal sera donc uniquement :



- par ailleurs, on dosera NO_2 par la méthode au luminol pour laquelle il n'y aurait pas d'interférence connue, ce qui donnera :



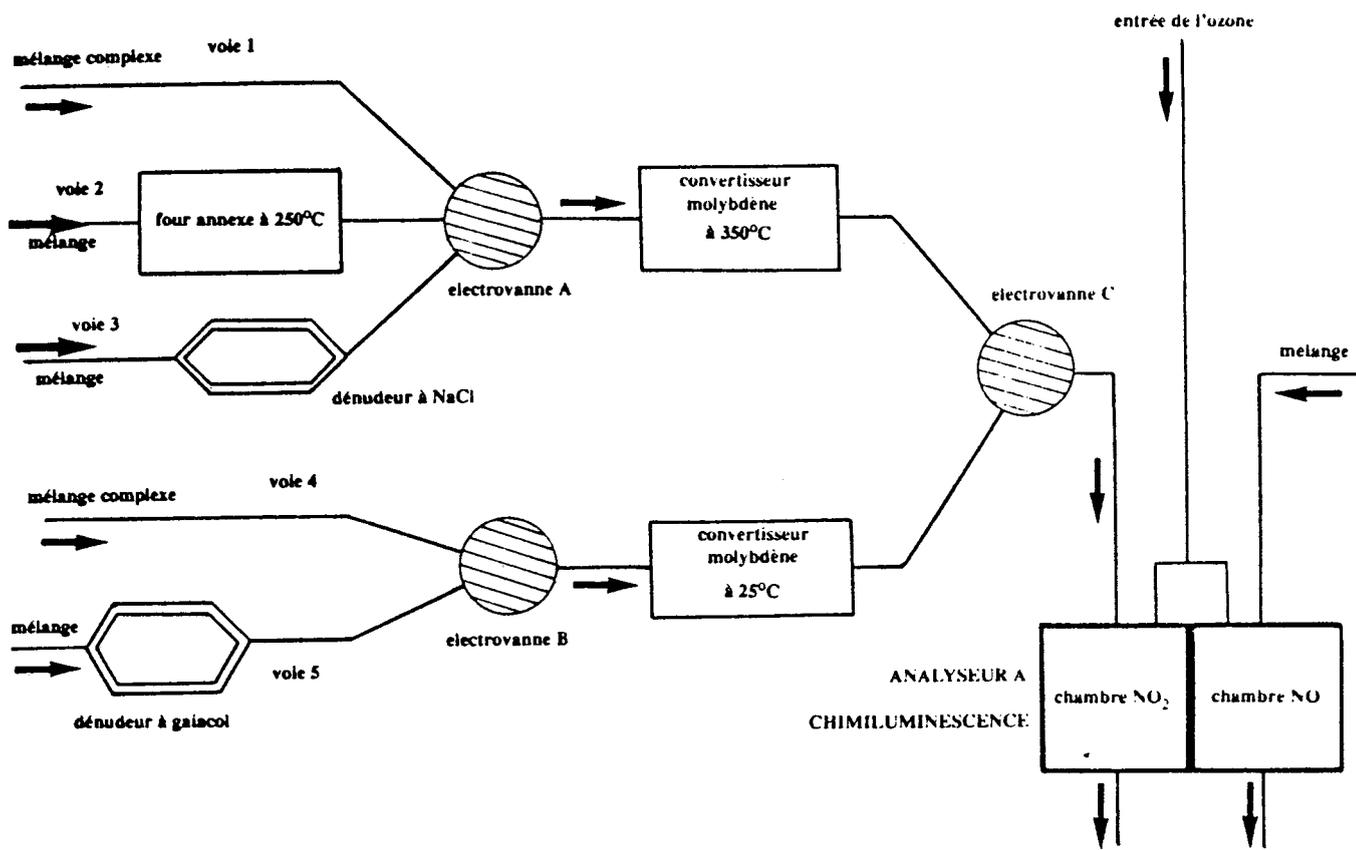


Figure 86 : Schéma de principe du système multi-voies à mesures séquentielles des composés azotés de l'atmosphère

On a 5 inconnues et 5 équations, le problème a une solution. On pourra d'ailleurs vérifier le signal P.A.N. en dosant simultanément ce produit par chromatographie avec détecteur à capture d'électrons. On remarquera que pour les mesures dans l'environnement, il nous faudra utiliser un analyseur à chimiluminescence plus sensible que l'AC30M et de très bonne qualité, notamment en ce qui concerne la précision et la reproductibilité.

La poursuite de ce travail demande donc la disponibilité d'un analyseur de NO₂ au luminol, la disponibilité d'un analyseur à chimiluminescence beaucoup plus sensible (TECAN par exemple), ou d'un AC30M modifié de façon à améliorer sa sensibilité (chambre de réaction plus grande, PM refroidi, etc...) pour des mesures dans l'environnement et la réalisation du montage automatisé présenté sur la figure 66.

Notons que cet appareillage équipé d'un AC30M suffirait pour la mesure de ces composés en zone polluée comme en zone urbaine.



REFERENCES

- 1 - Comparison of a chemiluminescent and a tunable absorption technique for the measurement of nitrogen oxide, nitrogen dioxide and nitric acid.
T.G. WALEGA, D.H. STEDMAN, R.E. SHETTER, G.I. MACKAY, T.IGUCHI and H.I. SCHIFF
Envir. Sci. Technol., Vol. 18, n° 11, p. 823-826, 1984.
- 2 - Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long path length infrared and ultraviolet-visible spectroscopy.
H.W. BIERMAN, E.C. TUAZON, A.M. WINER, T.J. WALLINGTON and J.N. PITTS Jr
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1545-1554, 1988.
- 3 - Simultaneous concentrations of ammonia and nitric acid in a polluted atmosphere and their equilibrium relationship to particulate ammonium nitrate.
G.J. DOYLE, E.C. TUAZON, R.A. GRAHAM, T.M. MISCHKE, A.M. WINER and J.N. PITTS Jr
Envir. Sci. Technol., Vol. 13, n° 11, p. 1416-1419, 1979.
- 4 - Tunable diode laser systems for measuring trace gases in tropospheric air.
H.I. SCHIFF, D.R. HASTIE, G.I. MACKAY, T. IGUCHI and B.A.RIDLEY
Envir. Sci. Technol., Vol. 17, n° 8, p. 352A-364A, 1983.
- 5 - A comparison of three methods for measurement of atmospheric nitric acid and aerosol nitrate and ammonium.
K.G. ANLAUF, P. PELLIN, H.A. WIEBE, H.I. SCHIFF, G.I. MACKAY, R.S. BRAMAN and R. GILBERT
Atmos. Envir., Vol. 19, n° 2, p. 325-333, 1985.
- 6 - Measurements of NO₂, H₂CO and HNO₃ by tunable diode laser absorption spectroscopy during the 1985 claremont inter comparison study.
G.I. MACKAY, H.I. SCHIFF, A. WIEBE and K. ANLAUF
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1555-1564, 1988.
- 7 - Atmospheric implications of simultaneous night time measurements of NO₃ radicals and HNO₂.
J.N. PITTS Jr, H.W. BIERMANN, R. ATKINSON and A.M. WINER
Geophys. res. lett., vol. 11, n° 5, p. 557-560, 1984.
- 8 - Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships.
G.W. HARRIS, W.P.L. CARTER, A.M. WINER, J.N. PITTS Jr, V.PLATT and D. PERNER
Envir. Sci. Technol., Vol. 16, n° 7, p. 414-419, 1982.

- 9 - Nitric acid measurement methods : an intercomparison.
C.W. SPICER, J.E. HOWES Jr, T.A. BISHOP, L.H. ARNOLD and
R.K. STEVENS
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 6, p. 1487-1500, 1982.
- 10 - The nitric acid shootout : field comparison of measurement
methods.
S.V. HERING
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1519-1539, 1988.
- 11 - Field intercomparison exercise on nitric acid and nitrate
measurement.
Aera Ricerca di ROMA Sept. 18-23, 1988.
- 12 - Efficiency of membrane and nuclepore filters for
submicrometer aerosols.
B.Y.H. LIU and K.W. LEE
Envir. Sci. Technol., Vol. 10, n° 4, p. 345-350, 1976.
- 13 - Measurements of the filtration efficiencies of selected
filter types.
W. JOHN and G. REISCHL
Envir. Sci. Technol., Vol. 12, p. 2015-2019, 1978.
- 14 - Determination of total inorganic nitrate utilizing
collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters.
J. FORREST, R.L. TANNER, D. SPANAU, T. D'OTTAVIO and L.
NEWMAN
Atmos. Envir., Vol. 14, p. 137-144, 1980.
- 15 - Global tropospheric measurements of nitric acid vapor and
particulate nitrate.
D.J. HUEBERT and A.L. LAZRUS
Geophys. res. lett., Vol. 5, n° 7, p. 577-579, 1978.
- 16 - Tropospheric gas-phase and particulate nitrate measurements.
B.J. HUEBERT and A.L. LAZRUS
J. of Geophys. Res., Vol. 85, n° C12, p. 7322-7328, 1980.
- 17 - Simultaneous nitric acid, particulate nitrate and acidity
measurements in ambient air.
B.R. APPEL, Y. TOKIWA and M. HAIK
Atmos. Envir., Vol. 14, p. 549-554, 1980.
- 18 - Sampling of nitrates in ambient air.
B.R. APPEL, Y. TOKIWA and M. HAIK
Atmos. Envir., Vol. 15, p. 283-289, 1981.
- 19 - Characterization of several integrative sampling methods for
nitric acid, sulfure dioxide and atmospheric particle.
K.G. ANLAUF, H.A. WIEBE and P. FELLIN
J. of Air Poll. cont. Assoc., vol. 36, n° 6, p.715-723, 1986.

- 20 - An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system : aerosol H^+ , NH_4^+ , SO_4^- , NO_3^- , NH_3 (g)
R.L. TANNER
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 12, p. 2935-2942, 1982.
- 21 - Atmospheric particulate nitrate sampling errors to reactions with particulate and gaseous strong acids.
Short communication
B.R. APPEL and Y. TOKIWA
Atmos. Envir., Vol. 15, p. 1087-1089, 1981.
- 22 - Interferences effects in sampling particulate nitrate in ambient air.
B.R. APPEL, S.M. WALL, Y. TOKIWA and M. HAIK
Atmos. Envir., Vol. 13, p. 319-325, 1979.
- 23 - Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media.
B.R. APPEL, Y. TOKIWA, M. HAIK and E.L. KOTHNY
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 2, p. 409-416, 1984.
- 24 - A comparison of nitric acid and particulate nitrate measurements by the penetration and denuder difference methods.
P.A. MULAWA and S.M. CADLE
Atmos. Envir., Vol. 19, n° 8, p. 1317-1324, 1985.
- 25 - A note on the equilibrium relationship between ammoniac and nitric acid and particulate ammonium nitrate.
A.W. STELSON, S.K. FRIEDLANDER and J.H. SEINFELD
Atmos. Envir., Vol. 13, p. 369-371, 1979.
- 26 - Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant.
A.W. STELSON and J.H. SEINFELD
Atmos. Envir., Vol. 16, p. 983-992, 1982.
- 27 - Relative humidity and PH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate - nitric acid solutions at 25°C.
A.W. STELSON and J.H. SEINFELD
Atmos. Envir., Vol. 15, n° 6, p. 993-1000, 1982.
- 28 - Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid : the denuder difference experiment.
R.W. SHAW, R.K. STEVENS, J. BOWERMASTER, W. TESH and E. TEW
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 4, p. 845-853, 1982.
- 29 - On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere
I.N. TANG
Atmos. Envir., Vol. 14, p. 819-828, 1980.
- 30 - Nitric acid and ammonia in urban and rural locations.
S.H. CADLE, R.J. COUNTESS and N.A. KELLY
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 10, p. 2501-2506, 1982.

- 31 - Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols : experiments vs theory.
L.M. HILDEMANN, A.G. RUSSEL and G.R. CASS
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 9, p. 1737-1750, 1984.
- 32 - Particulate nitrate : laboratory and field studies of major sampling interferences.
C.W. SPICER and P.M. SCHUMACKER
Atmos. Envir., Vol. 13, p. 543-552, 1979.
- 33 - uptake of nitrous acid and nitrogen oxides by nylon surfaces implications for nitric acid measurement.
C. PERRINO, F. de SANTIS and A. FEBO
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 9, p. 1925-1930, 1988.
- 34 - Positive interference of nitrous acid in the determination of gaseous HNO_3 by NO_x chemiluminescence-nylon cartridge method : applications to measurements of PPB levels of HONO in air. Short communication.
E. SANHUEZA, C.N. PLUM and J.N. PITTS Jr
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 5, p. 1029-1031, 1984.
- 35 - On the evaporation of ammonium nitrate aerosol.
T.V. LARSON and G.S. TAYLOR
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 12, p. 2489-2495, 1983.
- 36 - Diffusion denuder assembly for collection and determination of gases in air.
E.E. LEWIN and K.A. HANSEN
Anal. Chem., Vol. 56, n° 4, p. 842-845, 1984.
- 37 - Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases.
P. KOUTRAKIS, J.M. WOLFSON, J.L. SLATER, M. BRAUER, J.D. SPENGLER, R.K. STEVENS and C.L. STONE
Envir. Sci. Technol., Vol. 22, n° 12, p. 1463-1468, 1988.
- 38 - A Na_2CO_3 -coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere.
M. FERM
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 6, p. 1193-1201, 1986.
- 39 - Measurements of nitrous acid in an urban area.
A. SJODIN and M. FERM
Atmos. Envir., Vol. 19, n° 6, p. 985-992, 1985.
- 40 - A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere.
M. FERM and A. SJODIN
Atmos. Envir., Vol. 19, n° 6, p. 979-983, 1985.

- 41 - Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing a diffusion denuder with a filter pack.
J. FORREST, D.J. SPANAU, R.L. TANNER and L. NEWMAN
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 6, p. 1473-1485, 1982.
- 42 - Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere.
I. ALLEGRINI, F. de SANTIS, V. di PALO, A. FEBO, C. PERRINO and M. POSSANZINI
The Science of the total Environnement, Vol. 67, p. 1-16, 1987.
- 43 - A transition-flow reactor tube for measuring trace gas concentrations.
J.L. DURHAM, T.G. ELLESTAD, L. STOCKBRUGER, K.T. KNAPP and L.L. SPILLER
J. of the air Poll. cont. Assoc., Vol. 36, n° 11, p. 1228-1232, 1986.
- 44 - Pollutant sampler for measurements of atmospheric acidic dry deposition.
K.T. KNAPP, J.L. DURHAM and T.G. ELLESTAD
Envir. Sci. Technol., Vol. 20, n° 6, p. 633-637, 1986.
- 45 - Nitric acid-air diffusion coefficient : experimental determination.
J.L. DURHAM and L. STOCKBURGER
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 3, p. 559-563, 1986.
- 46 - Nitric acid-nitrate aerosol measurements by a diffusion denuder : a performance evaluation.
J.L. DURHAM, L.L. SPILLER and T.G. ELLESTAD
Atmos. Envir., Vol. 21, n° 3, p. 589-598, 1987.
- 47 - Atmospheric gas and particle measurements at a rural northeastern U.S. Site.
E.E. LEWIN, R.G. de la PENA and J.P. SHIMSHOCK
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 1, p. 59-70, 1986.
- 48 - New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants.
M. POSSANZINI, A. FEBO and A. LIBERTI
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 12, p. 2605-2610, 1983.
- 49 - Characterization of a rural aera in terms of dry and wet deposition.
M. POSSANZINI, P. BUTINI and V. di PALO
The Science of the total environment, Vol. 74, p. 111-120, 1988.
- 50 - Measurement of particulate and gaseous ammonia at a suburban aera by means of diffusion tubes (denuders).
I. ALLEGRINI, F. de SANTIS, V. di PALO and A. LIBERTI
J. of Aerosol Science, Vol. 15, n° 4, p. 465-471.

- 51 - Coupling of denuder and ion-chromatographic technique for NO₂ trace level determination in air.
P. BUTTINI, V. di PALO and M. POSSANZINI
Sci. Total. Environ., Vol. 61, p. 59-72, 1987.
- 52 - Measurement of atmospheric nitrous and nitric acid by means of annular denuders.
A. FEBO, F. de SANTIS, C. de PERRINO
Proc. Fourth European Symposium on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Stresa (ITALY) 23-25 Sept. 1986, Reidel, Dordrecht p. 121-125.
- 53 - Nitrite and nitrate formation on a sodium carbonate layer in the presence of nitrogen dioxide.
F. de SANTIS, A. FEBO and C. PERRINO
Annali di Chimica
- 54 - Evaluation of improved inlets and annular denuder systems to measure inorganic air pollutants.
T.L. VOSSLER, R.K. STEVENS, R.J. PAUR, R.E. BAUMGARDNER and J.P. BELL
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1729-1736, 1988.
- 55 - Application of a thermo-denuder analyser to the determination of H₂SO₄, HNO₃ and NH₃ in air.
J. SLANINA, L.V. LAMOEN-DOORNENBAL, W.A. LINGERAK, W. MEILOF, D. KLOCKOW and R. NIEBNER
Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 9, p. 59-70, 1981.
- 56 - Tungstic acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient air.
R.S. BRAMAN, T.J. SHELLEY and W.A. Mc CLENNY
Anal. Chem., Vol. 54, n° 3, p. 358-364, 1982.
- 57 - Tungstic acid technique for monitoring nitric acid and ammonia in ambient air.
W.A. Mc CLENNY, P.C. GALLEY, R.S. BRAMAN and T.J. SHELLEY
Anal. Chem., Vol. 54, n° 3, p. 365-369, 1982.
- 58 - A simple design for automation of the tungsten (VI) oxide technique for the measurement of NH₃ and HNO₃.
P.C. GAILEY, W.A. Mc CLENNY, R.S. BRAMAN and T.J. SHELLEY
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 8, p. 1517-1519, 1983.
- 59 - Sequential, selective hollow tube pre-concentration and chemiluminescence analysis system for nitrogen oxide compounds in air.
R.S. BRAMAN, M.A. de la CANTERA, Q. XIAN HANG
Anal. Chem., Vol. 58, n° 7, p. 1537-1541, 1986.

- 60 - Evaluation of the tungsten oxide denuder tube technique as a method for the measurement of low concentrations of nitric acid in the troposphere.
J.M. ROBERTS, R.B. NORTON, P.D. GOLDAN and F.C. FEHSENFELD
J. of Atmos. Chem., Vol. 5, p. 217-238, 1987.
- 61 - Hydration of nitric acid and its collection in the atmosphere by diffusion denuders.
D.J. EATOUGH, V.F. WHITE, L.D. HANSEN, N.L. EATOUGH and E.C. ELLIS
Anal. Chem., Vol. 57, n° 3, p. 743-748, 1985.
- 62 - Evaluation of procedures for measuring atmospheric nitric acid and ammonia.
B.R. APPEL, Y. TOKIWA, E.L. KOTHNY, R.W. and V. POVARD
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1565-1573, 1988.
- 63 - Determination of nitric acid and ammonium nitrate by means of a computer-controlled thermodenuder system.
D. KLOCKOW, R. NIESSNER, M. MALEJCZYK, M.P. KEUKEN, J. SLANINA and A. WAYERS-YPELAAN
In press, 1988.
- 64 - Chemiluminescence method for atmospheric monitoring of acid nitric acid and nitrogen oxides.
D. W. JOSEPH and C.W. SPICER
Anal. Chem., Vol. 50, n° 9, p. 1400-1403, 1978.
- 65 - Measurements of oxides of nitrogen and nitric acid in clean air.
T.J. KELLY, D.H. STEDMAN, J.A. RITTER and R.B. HARVEY
J. of Geophys. Res., Vol. 85, n° C12, p. 7417-7425, 1980.
- 66 - Chemiluminescence measurements of HNO₃ in air.
T.J. KELLY and D.H. STEDMAN
In currents methods to measure atmospheric nitric acid and nitrate artefacts, ed. R.K. Stevens EPA-600/2-79-051, 1979.
- 67 - The fate of nitrogen oxides in the atmosphere.
C.W. SPICER and J.L. GEMMA
Report to coordinating research council, Battelle 1976.
- 68 - Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid and n-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide.
M.J. BOLLINGER, R.E. SIEVERS, D.W. FAHEY and F.C. FEHSENFELD
Anal. Chem., Vol. 55, n° 12, p. 1980-1986, 1983.
- 69 - Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd nitrogen NO_x in the atmosphere.
D.W. FAHEY, C.S. EUBANK, G. HUBLERAND and F.C. FEHSENFELD
J. of Atmos. Chem., Vol. 3, p. 435-468, 1985.

- 70 - A ground-based intercomparison of NO, NO_x and NO_y measurement techniques.
F.C. FEHSENFELD, R.R. DICKERSON, G. HUBLER, A.C. DELANY, G.S. EUBANK, W.T. LUKE, L.J. NUNNEMACKER, E.J. WILLIAMS, J.H. ROBERTS, J.G. CALVERT, C.M. CURRAN, D.W. FAHEY, A.F. RIED, B.W. GANDRUD, A.O. LANGFORD, P.C. MURPHY, R.B. NORTON, K.E. PICKERING and B.A. RIDLEY
J. of Geophys. Res., Vol. 92, D12, p. 14710-14722, 1987.
- 71 - Sublimation sources for nitrous acid and other nitrogen compounds in air.
R.S. BRAMAN, M.A. de la CANTERA
Anal. Chem., Vol. 58, n° 7, p. 1533-1537, 1986.
- 72 - Diffusion cell for the preparation of dilute vapor concentration
A.H. MIGUEL and D.F.S. NATUSH
Anal. Chem., Vol. 47, n° 9, p. 1705-1707, 1975.
- 73 - A new gas-phase nitric acid calibration system.
L.J. NUNNEMACKER, R.R. DICKERSON, A. FRIED and R. SAMS
Envir. Sci. Technol., Vol. 23, p. 106-110, 1989.
- 74 - Permeation devices for the preparation of standard gaseous mixtures.
J. NAMIESKY
Chromatographia, Vol. 17, n° 1, 1983.
- 75 - Permeation devices for low-boiling gases.
J. NAMIESKY, L. TORRES and J. MATHIEU
Analisis, Vol. 13, n° 1, p. 46-48, 1985.
- 76 - The performance characteristics of a permeation membrane device for the preparation of dilute standard gas-mixtures.
T. IBUSUKI, F. TOYOKAWA and K. IMAGAMI
Bull. of the Chem. Soc. of Japan, Vol. 52, n° 7, p. 2105-2109, 1979.
- 77 - A reliable source of very small amounts of hydrogen chloride for analytical purposes.
E. SCARANO, C. CALCAGNO and L. CIGNOLI
Analytica Chimica Acta, Vol. 110, p. 95-106, 1979.
- 78 - Calibration and tests of the filter-collection method for measuring clean-air, ambient levels of nitric acid.
P.D. GOLDAN, W.C. KUSTER, D.L. ALBRITTON, F.C. FEHSENFELD, P.S. CORNELL, R.D. NORTON and B.J. HUEBERT
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 7, p. 1355-1364, 1983.
- 79 - A source of gaseous HNO₃ and its transmission efficiency through various materials.
J. BOWERMASTER and R.W. SHAW Jr
J. of the air Poll. Cont. Assoc., Vol. 31, n° 7, p. 787, 1981.

- 80 - Negative interference of teflon sampling devices in the determination of nitric acid and particulate nitrate.
F. de SANTIS, A. FEBO and C. PERRINO
The Science of the total environment (in press)
- 81 - An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production : use of heavy lipid solvents.
J.S. GAFFNEY, R. FAYER and G.I. SENUM
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 1, p. 215-218, 1984.
- 82 - Performance of a nitrogen dioxide permeation device.
E.E. HUGHES, H.L. ROOCK, E.R. DEARDORFF, J.H. MARGESON and R.G. FUERST
Anal. Chem., Vol. 49, n° 12, p. 1823-1829, 1977.
- 83 - Preparation of refillable permeation tubes.
A. TECKENTRY and D. KLOCKOW
Anal. Chem., Vol. 50, n° 12, p. 172, 1976.
- 84 - Primary standards for trace gas analysis.
A.E. O'KEEFFE and G.C. ORTMAN
Anal. Chem., Vol. 38, n° 6, p. 760-763, 1966.
- 85 - Preparation of know concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated grammetrically.
F.P. SCARINGELLI, A.E. O'KEEFE, E. ROSENBERG and J.P. BELL
Anal. Chem., Vol. 42, n° 8, p. 871-876, 1970.
- 86 - Preconcentration of atmospheric terpenes on solid sorbents.
M.L. RIBA, E. RANDRIANALIMANANA, J. MATHIEU and L. TORRES
Inter. J. Envir. Anal. Chem., Vol. 19, p. 133-143, 1985.
- 87 - A simple efficient device for determining terpenes present as traces in the atmosphere.
M.L. RIBA, J.P. TATHY, J. MATHIEU and L. TORRES
Inter. J. Envir. Anal. Chem., Vol. 20, p. 255-263, 1985.
- 88 - Permeation devices for high pressure gases.
M.L. STELLMACK and K.W. STREET, Jr
Analytical Letters, Vol. 16, (A2), p. 77-100, 1983.
- 89 - A dynamic dilution system for the production of sub-PPB concentrations of reactive and labile species.
P.D. GOLDMAN, W.C. KUSTER and D.L. ALBRITTON
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 6, p. 1203-1209, 1986.
- 90 - Atmospheric chemistry : fundamental and experimental techniques.
B.J. FINLAYSON-PITTS and J.N. PITTS, Jr
A WILEY interscience publication, 1986.

- 91 - Operating characteristics of some compressed-air nebulizers.
T.T. MERCER, M.I. TILLERY and H.Y. CHAW
American industrial hygiene association journal, 1968.
- 92 - A method for the detection of individual nitrate particle.
Y. MAMANE and R.F. PUESCHEL
Atmos. Envir., Vol. 14, p. 629-639, 1980.
- 93 - Recent advances in air pollution analyses.
R.H. HARRISON
Vol. 15, ISSUE 1.
- 94 - Response of commercial chemiluminescent NO-NO₂. Analyzers to
others nitrogen containing compounds.
A.M. WINER, J.W. PETERS, J.P. SMITH and J.N. PITTS Jr
Envir. Sci. Technol., Vol. 18, n° 13, p. 1118-1121, 1974.
- 95 - Halocarbon interferences in chemiluminescent measurements of
NO_x.
S.B. JOSHI and J.J. BUFALINI
Envir. Sci. Technol., Vol. 12, n° 5, p. 597-599, 1978.
- 96 - Response of chemiluminescent NO_x analyzer and ultra violet
ozone analysers to organic air pollutants.
D. GROSJEAN and J. HARRISON
Envir. Sci. Technol., Vol. 19, n° 5, p. 862-865, 1985.
- 97 - Sensitivity loss of a NO_x chemiluminescence analyzer due to
deposit formation.
K. KLAPHECK and P. WINKLER
Atmos. Envir., Vol. 19, n° 9, p. 1545-1548, 1985.
- 98 - Interferences in environmental analysis of NO by NO plus O₃
detectors : a rapid screening technique
O.G. ZAFIRIOU and M.B. TRUE
Envir. Sci. Technol., Vol. 20, n° 6, p. 594-596, 1986.
- 99 - Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in
atmospheric aerosols.
K. YOSHIZUMI and A. HOSHI
Envir. Sci. Technol., Vol. 19, n° 3, p. 258-261, 1985.
- 100 - Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with a NO_x
analyzer.
L. FORTUNAT, F. WERNER and H. LEWENBERGER
Envir. Sci. Technol., Vol. 20, p. 1269-1273, 1986.
- 101 - Nouveau traité de chimie minérale
P. PASCAL
Tome X, Ed. Masson et Cie

- 112 - Development of gas-blending systems for calibration : application to hydrogen fluoride, arsine and phosgene in air.
P.A. PELLA, E.E. HUGHES and J.K. TAYLOR
American Industrial Hygiene Association journal, p. 755-759, 1975.
- 113 - A dynamic dilution system for the production of sub ppb concentration of reactive and labile species.
P.D. GOLDAN, W.C. KUSTER and D.L. ALBRITTON
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 6, p. 1203-1209, 1986.
- 114 - Atmospheric measurements of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument.
H.I. SCHIFF, G.I. MACKAY, C. CASTLEDINE, G.W. HARRIS and Q. TRAN
Unisearch Associates Inc.
- 115 - Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide
Y. MAEDA, K. AOKI and M. MUNEMORI
Anal. Chem., Vol. 52, n° 2, p. 307-311, 1980.
- 116 - Simultaneous measurements of formaldehyde and ozone in air by annular denuder - HPLC techniques.
M. POSSANZINI and V. DI PALO
Sous presse.
- 117 - Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered KI.
D.L. FLAMM
Envir. Sci. Technol., Vol. 11, n° 10, p. 978-983, 1977.
- 118 - Improved neutral buffered potassium iodide method for ozone in air.
G. BERGSHOEFF, R.W. LANTING, J.M.G. PROP and H.F.R. REYNDERS
Anal. Chem., Vol. 52, n° 3, p. 541-546, 1980.
- 119 - A specific spectrophotometric determination of ozone in air in the presence of sulfur dioxide and nitrogen oxides.
R.S. COLLARD and W.A. PRYOR
Analytica Chimica Acta, Vol. 108, p. 255-260, 1979.
- 120 - Dosage de l'ozone et de l'acide nitrique en phase gazeuse : comparaison et amélioration des méthodes KIBRT et d'ozonolyse, interférences dans le dosage de l'acide nitrique.
J.C. DECHAUX
Analisis, Vol. 13, n° 1, p. 30-33, 1985.

- 112 - Development of gas-blending systems for calibration : application to hydrogen fluoride, arsine and phosgene in air.
P.A. PELLA, E.E. HUGHES and J.K. TAYLOR
American Industrial Hygiene Association journal, p. 755-759, 1975.
- 113 - A dynamic dilution system for the production of sub ppb concentration of reactive and labile species.
P.D. GOLDAN, W.C. KUSTER and D.L. ALBRITTON
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 6, p. 1203-1209, 1986.
- 114 - Atmospheric measurements of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument.
H.I. SCHIFF, G.I. MACKAY, C. CASTLEDINE, G.W. HARRIS and Q. TRAN
Unisearch Associates Inc.
- 115 - Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide
Y. MAEDA, K. AOKI and M. MUNEMORI
Anal. Chem., Vol. 52, n° 2, p. 307-311, 1980.
- 116 - Simultaneous measurements of formaldehyde and ozone in air by annular denuder - HPLC techniques.
M. POSSANZINI and V. DI PALO
Sous presse.
- 117 - Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered KI.
D.L. FLAMM
Envir. Sci. Technol., Vol. 11, n° 10, p. 978-983, 1977.
- 118 - Improved neutral buffered potassium iodide method for ozone in air.
G. BERGSHOEFF, R.W. LANTING, J.M.G. PROP and H.F.R. REYNDERS
Anal. Chem., Vol. 52, n° 3, p. 541-546, 1980.
- 119 - A specific spectrophotometric determination of ozone in air in the presence of sulfur dioxide and nitrogen oxides.
R.S. COLLARD and W.A. PRYOR
Analytica Chimica Acta, Vol. 108, p. 255-260, 1979.
- 120 - Dosage de l'ozone et de l'acide nitrique en phase gazeuse : comparaison et amélioration des méthodes KIBRT et d'ozonolyse, interférences dans le dosage de l'acide nitrique.
J.C. DECHAUX
Analisis, Vol. 13, n° 1, p. 30-33, 1985.

CHAPITRE III
SIMULATION NUMERIQUE DU COMPORTEMENT PHYSICOCHEMIE
DES ESPECES AZOTEES DANS LA TROPOSPHERE

L'avancement dans nos travaux ne nous permet pas encore de faire des mesures réelles sur le terrain notamment pour les espèces comme l'acide nitrique et l'acide nitreux. Aussi nous avons été contraints de compulsier la littérature afin d'observer le comportement de ces espèces dans l'atmosphère telles qu'elles ont été mesurées par d'autres équipes et afin d'obtenir des données d'entrées réalistes. Il apparait clairement lors des épisodes de "smog" photochimique, que ces composés ont des comportements généralement cycliques assez caractérisés.

Ensuite, nous avons confronté ces mesures sur le terrain aux résultats obtenus par simulation-modélisation afin de rendre cette dernière la plus fidèle possible, en particulier en ce qui concerne les mécanismes chimiques, de valider notre modèle tant en ce qui concerne l'allure des courbes que des niveaux atteints par les polluants. Dans un premier temps, la description détaillée du modèle utilisé ainsi que celles des mécanismes chimiques est nécessaire. Egalement, afin d'explicitier le rôle des composés étudiés (à savoir P.A.N., HNO_3 , HNO_2 et nitrates particuliers) dans la chimie de l'atmosphère, nous avons situé le problème afin de mieux comprendre la pollution photoxydante.

Nos premières simulations ont été faites à l'aide des mécanismes chimiques dans leur état initial.

Par la suite, des modifications se sont avérées nécessaires; celles-ci comportent aussi bien l'ajout de réactions chimiques que de phénomènes physiques comme par exemple le dépôt sec.

Nous tenterons donc de valider le modèle en utilisant comme données les valeurs trouvées dans la littérature et si nécessaire d'y apporter quelques modifications afin de reproduire le plus fidèlement possible les variations journalières des composés déjà cités ainsi que leurs niveaux de concentration.

31 - DESCRIPTION DU MODELE

Le modèle EKMA (Empirical Kinetics Modeling Approach) dont nous disposons nous a été fourni par l'agence américaine de protection de l'environnement (U.S. EPA). La première version de ce modèle a été conçue en 1978 par WHITTEN et HOGO (1) et a depuis été considérablement améliorée. Nous utilisons la version IV, appelée OZIPM 4, la plus récente et la plus sophistiquée (2).

Une description détaillée de cette nouvelle version est donc nécessaire ainsi qu'un rappel des principales caractéristiques du modèle.

Le modèle EKMA est une procédure informatique qui a été mise au point afin d'étudier la formation des oxydants

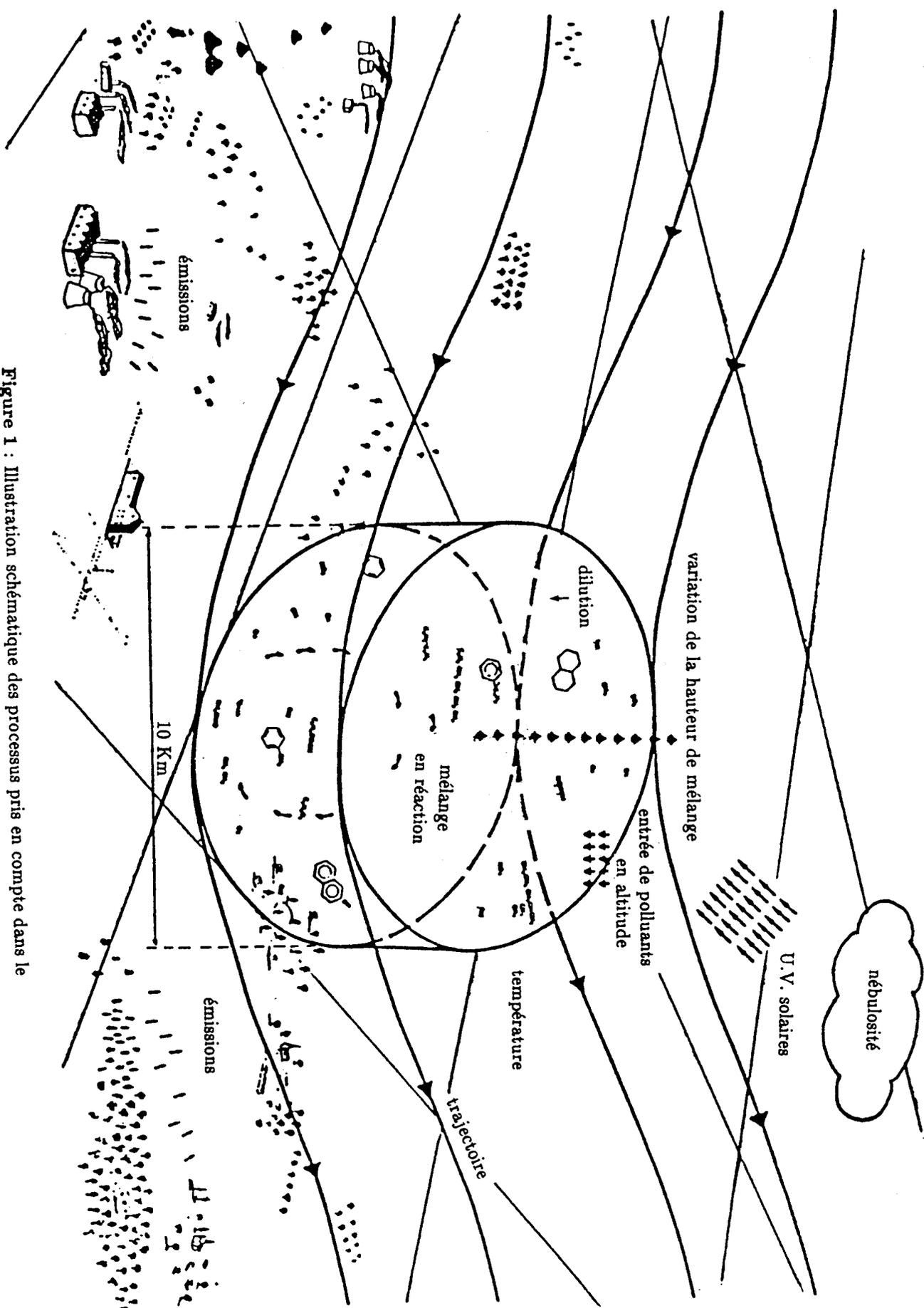


Figure 1 : Illustration schématique des processus pris en compte dans le modèle Lagrangien LIDU

photochimiques dans l'atmosphère par modélisation-simulation à partir de mélanges initiaux réels d'hydrocarbures (COV) et d'oxydes d'azote (NO_x).

OZIPM 4 utilise un modèle de trajectoire simplifié et un mécanisme de cinétique chimique qui est au choix de l'utilisateur (figure 1).

11 - Principales caractéristiques du modèle

a) - Définition du volume réactionnel

Le modèle décrit l'évolution spatio-temporelle d'une masse d'air qu'on peut assimiler à une colonne verticale en contact avec le sol et qui se déplace avec les vents (vitesse et direction). La hauteur de la colonne varie en fonction du temps, elle s'étend du niveau du sol jusqu'à une hauteur correspondant à la première inversion de température ou hauteur de mélange. La section de la colonne (supposée constante) est telle qu'elle recouvre, soit une zone urbaine, soit une zone industrielle et par conséquent il s'agit d'un "panache" de grande taille (diamètre = 10 km). C'est un modèle lagrangien.

b) - Concentrations

Les différentes espèces chimiques à l'intérieur du volume réactionnel sont considérées comme étant réparties de façon homogène. La colonne contient initialement une certaine concentration en ozone et en polluants précurseurs. Ces corps peuvent avoir une origine très locale, mais peuvent également être issus d'un transport à moyenne ou à longue distance.

En se déplaçant suivant la vitesse et la direction du vent, la base de la colonne balaie au sol des sources de polluants (émissions) qui vont se mélanger avec les polluants initialement présents.

De plus, il existe au dessus du volume réactionnel ainsi défini une certaine concentration des divers corps considérés. Ainsi, au fur et à mesure que la colonne se déplace, la hauteur de mélange (hauteur de la colonne) augmente entraînant la dilution des polluants qui y sont initialement présents ainsi que l'entraînement de ces polluants présents en altitude à l'intérieur de la colonne.

Toutes ces variations de concentration sont prises en compte par le modèle.

c) - Ensoleillement

La colonne est soumise à un ensoleillement qui varie selon le lieu, la date et l'heure, ce qui provoque des réactions chimiques photolytiques amorçant le mécanisme réactionnel.

d) - Mécanisme réactionnel

Alors que tous ces processus physiques ont lieu, un mécanisme chimique est utilisé pour simuler les réactions chimiques qui se déroulent à l'intérieur de la colonne.

Ce mécanisme réactionnel comporte des réactions chimiques thermiques et des réactions photolytiques, chacune de ces réactions étant définie par une constante de vitesse et une énergie d'activation si cette dernière est connue.

Actuellement, le programme OZIPM 4 permet l'emploi de plusieurs mécanismes réactionnels au choix de l'utilisateur, avec la possibilité d'ajouter ou de modifier des réactions, d'actualiser certaines valeurs de constantes de vitesse ou d'introduire l'énergie d'activation pour une réaction donnée.

e) - Traitement mathématique du modèle

Au point de vue du calcul, l'ordinateur doit résoudre un système d'équations différentielles prenant en compte les processus suivants :

les réactions chimiques, la dilution, l'entraînement des polluants se trouvant au-dessus de la hauteur de mélange et les émissions. Dans certains cas, comme nous le verrons par la suite, on tient compte aussi du dépôt sec.

une espèce chimique quelconque peut intervenir dans diverses réactions et y jouer le rôle de produit formé ou de réactif initial.

La vitesse de variation de la concentration C_i de l'espèce i est égale à la somme $\sum v_{fi}$ des vitesses de formation de i moins la somme $\sum v_{di}$ des vitesses de disparition de i :

$$V_i = \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{chim}} = \sum v_{fi} - \sum v_{di}$$

Par ailleurs, l'espèce i est diluée du fait de l'augmentation de la hauteur de mélange au cours de la journée, la contribution de la dilution à la vitesse de variation de la concentration de i est :

$$(dC_i/dt)_{\text{Dilu}} = - D \cdot C_i$$

$$\text{avec } D = d(\ln H_t)/dt = \frac{1}{H_t} (dH_t/dt)$$

H_t = hauteur de mélange à l'instant t

De plus, si le constituant i est présent au-dessus de la colonne à une concentration $(C_i)_E$, il s'y trouve entraîné quant la hauteur de mélange augmente et la contribution de ce phénomène à la variation de concentration de i s'écrit :

$$(dC_i/dt)_{\text{Ent}} = D \cdot (C_i)_E$$

Enfin, si l'espèce i est émise par les sources, l'influence de cette émission sur la variation de la concentration de i sera :

$$(dC_i/dt)_{\text{Emis}} = E_i/H_t$$

avec H_t = hauteur de mélange à l'instant t

$E_i = f(t)$ = masse de l'espèce i émise par unité de temps à l'instant t

En résumé, pour chaque espèce i , l'ordinateur devra résoudre l'équation différentielle :

$$\left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Total}} = \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Dilu}} + \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Emis}} + \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Ent}} + \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Chim}}$$

dont l'intégration numérique donne :

$$C_i = C_i^{\circ} + \int_{t_0}^t \left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Total}} dt$$

avec : C_i° : concentration initiale de l'espèce i à t_0 , début de simulation

Le dépôt sec de certaines espèces peut être traité de la même façon que la dilution :

$$\left[\frac{dC_i}{dt} \right]_{\text{Déposition}} = - V_d \times C_i / H \times 0,6$$

où V_d est la vitesse de dépôt en cm/s,
H est la hauteur de la couche de mélange (m),
et 0,6 le facteur de conversion de cm/s en m/min.

12 - Les données d'entrée

Le programme OZIPM contient des données d'entrée par défaut qui doivent généralement être modifiées lorsqu'une simulation est réalisée. Celles-ci sont décrites ci-après :

- La situation géographique (latitude, longitude, zone de temps) ainsi que la date de simulation : option PLACE

Ces données sont utilisées dans le calcul des constantes photolytiques ou plus précisément ce sont les paramètres qui permettent de tenir compte de l'intensité du rayonnement U.V. .

- Les heures de début et de fin de simulation : option TIME
- La variation horaire de la température au cours de la journée : option TEMPERATURE

La cinétique des mécanismes chimiques dépend de la température, en général les vitesses de réaction augmentent avec celle-ci.

- la variation journalière de la hauteur de mélange : option DILUTION ou MIXING

Cette hauteur représente la hauteur de la colonne d'air dans laquelle se déroulent les différentes réactions chimiques.

Il faut rappeler que cette hauteur est déterminée suivant le gradient vertical de température. Les hauteurs de mélange évoluent au cours de la journée pour atteindre une valeur maximale aux environs de 13 heures (heure TU).

L'option DILU ne tient compte que de la hauteur de mélange initiale au début de simulation et de la hauteur de mélange maximale en milieu de journée. L'option MIXI est utilisée lorsque la variation de la hauteur de mélange a pu être suivie à différents instants de la journée.

- Les concentrations en hydrocarbures COV, oxydes d'azote NO_x et en ozone en altitude, au dessus du volume réactionnel (au-dessus de la couche de mélange) : option TRANSPORT

Les concentrations des polluants au-dessus de la couche de mélange sont supposées constantes pendant toute la durée de la simulation dans cette option; est introduite également la concentration initiale en ozone dans la colonne d'air.

- Les concentrations en hydrocarbures COV et en oxydes d'azote NO_x présents initialement dans le volume réactionnel : option CALCULATE
- La réactivité organique et la fraction initiale de NO_x représentée par NO₂ : option REACTIVITY

Cette option permet d'affecter un facteur de réactivité aux différentes espèces d'un mécanisme chimique donné.

Le nombre d'espèces organiques (ou familles) ainsi que le rapport NO₂/NO_x initial figurent également dans cette option.

- La concentration initiale, si elle a été mesurée, de toutes les espèces autres que les hydrocarbures non méthaniques, les oxydes d'azote et l'ozone : option INITIAL

On peut citer, par exemple, le monoxyde de carbone CO, le nitrate de peroxyacétyle (P.A.N.), l'acide nitrique (HNO₃) ou l'acide nitreux (HNO₂).

- Les émissions de COV et/ou NO_x après l'heure de début de simulation : option EMISSION ou MASS EMISSION

Ces options permettent donc de tenir compte de la variation des émissions en précurseurs (COV et NO_x) au cours de la journée dans le volume réactionnel modélisé.

Dans l'option EMIS, les fluctuations des émissions sont introduites comme données d'entrée en moyenne horaire, sous forme

d'un facteur rendant compte de la quantité de polluants émis par rapport à sa concentration initiale.

Par contre, l'option MASSEMIS prend en compte les densités d'émissions horaires de COV et NO_x exprimées en Kg/Km².

Il faut préciser que ces options nécessitent des données qui ne sont pas toujours disponibles et qui, de plus, sont très souvent des estimations.

- Le mécanisme chimique avec les valeurs des constantes de vitesse pour les réactions chimiques et les facteurs multiplicatifs pour les réactions photolytiques : option MECHANISM

Afin de simplifier le mécanisme chimique, l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques peuvent être rangés par famille à réactivités différentes telles que, par exemple, les paraffines (PAR), les oléfines (OLE), les aromatiques (ARO), ou les xylènes (XYL) et Toluènes (TOL), l'éthylène (ETH), le formaldéhyde (FORM), l'acétaldéhyde (ALD₂) et les non-réactifs (NR).

Quand l'effet de la température sur la vitesse est connu, on le représente par l'expression de la constante d'Arrhenius usuelle: $K_r = A \exp(-E/RT)$.

Pour les constantes photolytiques, les valeurs sont fonction de l'angle zénithal solaire qui, lui même, dépend de l'heure de la journée, du jour de l'année et de la latitude.

Pour calculer la valeur de la constante de vitesse J_s d'une réaction photolytique, il faut disposer, pour un angle zénithal et une espèce S donnés, des valeurs du flux actinique I(λ) (nombre de photons d'une longueur d'onde donnée se déplaçant à travers une surface de l'espace en fonction du temps, exprimé en photons.cm⁻².sec⁻¹.nm⁻¹), de la section efficace σ(λ) (capacité de l'espèce à absorber les photons, en cm².molec⁻¹) et du rendement quantique φ(λ) (sort de la molécule après qu'elle ait absorbé un photon) :

$$J_s = \int_{\lambda = 290 \text{ nm}}^{\lambda = 430 \text{ nm}} I(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda)$$

Cependant, la constante de vitesse de photolyse J_s d'une espèce chimique S donnée est généralement écrite sous la forme :

$$J_s = \beta_s \times J_{NO_2}$$

avec β_s = constante multiplicative
J_{NO₂} = constante de vitesse de photolyse de NO₂ :



JNO₂ étant calculé par le modèle en fonction des valeurs entrées dans l'option PLAC, il est nécessaire de connaître la valeur β_s afin que le modèle puisse déterminer J_s.

- La couverture nuageuse (nébulosité) en fonction du temps :

La présence de nuages qui réduisent l'intensité des réactions photolytiques est un facteur à considérer (cas, en particulier, du modèle LIDU opérationnel dans notre équipe).

2 - LA POLLUTION PHOTOXYDANTE

On peut globalement distinguer 2 types de polluants :

- Les polluants primaires émis directement dans l'air par les sources (SO₂, NO_x, pb, composés organiques volatils (COV), particules),

- les polluants secondaires qui se forment suite aux transformations physico-chimiques des polluants primaires qui ont été dispersés et transportés dans l'atmosphère (H₂SO₄, sulfates, nitrates, oxydants photochimiques : ozone (O₃), nitrate de peroxyacétyl (P.A.N.), H₂O₂, radicaux libres ainsi que HCHO, HNO₂, HNO₃, aérosols, etc...).

Dans cette étude nous nous intéressons plus particulièrement au smog photochimique type "smog de Los Angeles" qui se forme suite à une interaction complexe entre deux types de polluants primaires appelés aussi précurseurs sous l'action des rayons ultraviolets du soleil. Ces précurseurs sont les hydrocarbures atmosphériques (aussi appelés COV) et les oxydes d'azotes (NO_x).

21 - Les polluants primaires

- Les composés organiques volatils :

Les deux émetteurs les plus importants sont : le cycle complet du pétrole et du gaz (transport, raffinage, distribution, commercialisation, combustion) et l'évaporation de solvants organiques (figure 2).

La structure chimique et la réactivité des COV déterminent l'importance de chaque composé organique dans la formation des polluants secondaires tels que l'ozone et le P.A.N. .

Il apparaît qu'il existe au moins 3 réactions prépondérantes amenant à la dégradation des hydrocarbures :

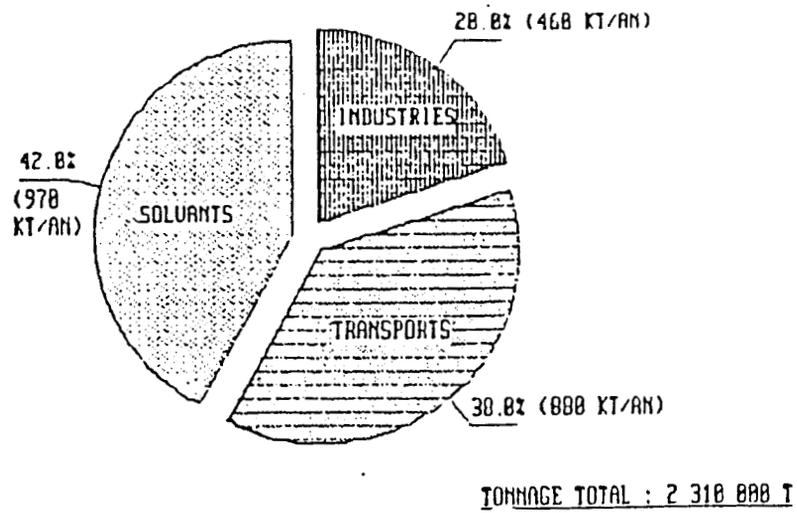


Figure 2 : Emissions d'hydrocarbures en 1983

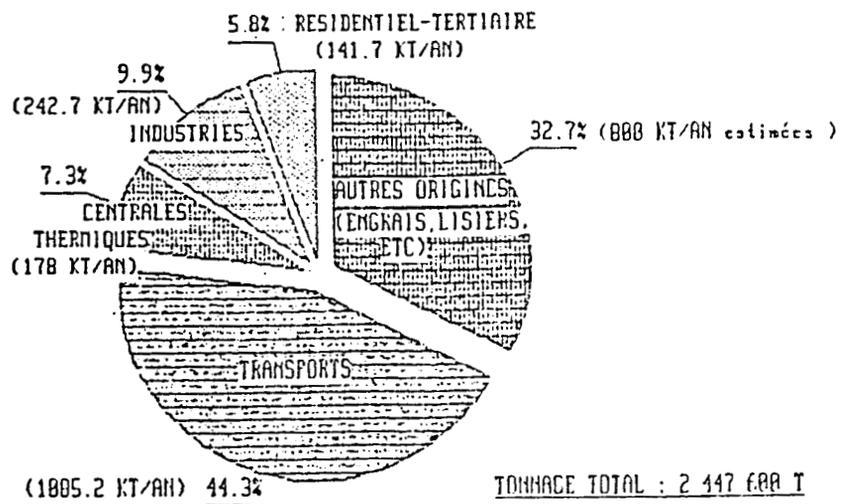


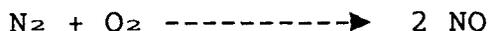
Figure 3 : Emissions d'oxydes d'azote en 1984

- (a) l'abstraction d'H par des radicaux OH
- (b) l'addition du radical OH sur les oléfines
- (c) l'addition de l'ozone sur les oléfines

on peut donc observer le rôle important du radical OH dans la formation du smog photochimique.

- Les oxydes d'azote NO_x :

Les oxydes d'azote (NO + NO₂ = NO_x) sont émis principalement sous forme de NO à partir de sources diverses (figure 3). Le NO est produit à partir de la réaction de N₂ avec O₂ dans l'air lors des processus de combustion à haute température selon la réaction globale :



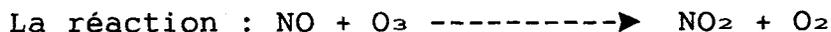
ainsi que par l'oxydation de l'azote organique présent dans le combustible. La fraction de NO_x émise sous forme de NO dépend clairement des conditions associées au processus de combustion (généralement, le rapport NO/NO_x est supérieur à 90 %).

L'une des raisons pour laquelle le rapport NO₂/NO dans l'atmosphère est supérieur à celui des gaz de combustion réside dans le fait qu'une réaction a lieu pendant la dilution atmosphérique des émissions : c'est la réaction d'oxydation de NO :



écrite sous cette forme, elle a une très faible vitesse.

D'autres réactions peuvent influencer le rapport NO₂/NO. Un des produits de la pollution photochimique qui est partiellement responsable de la conversion rapide de NO en NO₂ est l'ozone.



est si rapide que NO et O₃ ne peuvent coexister que quelques minutes en l'absence de renouvellement.

22 - Les polluants secondaires

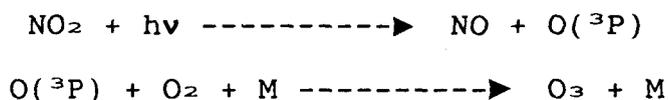
a) - L'ozone troposphérique

Des concentrations élevées d'ozone sont généralement expliquées par l'un des deux mécanismes suivants :

- L'ozone peut provenir de transferts à partir de la stratosphère c'est-à-dire de l'intrusion d'air stratosphérique liée à des

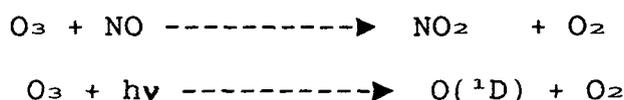
perturbations de la structure thermique à la frontière entre ces 2 Régions,

- Sous radiation solaire intense et la présence de NO_x et d'hydrocarbures réactifs, l'ozone est aussi produit par une réaction en chaîne. Le mécanisme de formation est décrit en détail d'après des cycles (figures 4 et 5) : la formation d'ozone dans la troposphère (basse couche où nous vivons) passe donc par la photolyse de NO₂ :



l'ozone présent dans la troposphère peut être détruit par deux processus différents :

- Par les réactions en phase gazeuse telles que sa réaction avec NO ou sa photolyse :



La cause majeure de disparition de l'ozone est sa réaction rapide avec NO, notamment en zone urbaine et au voisinage de sources intenses où NO joue le rôle d'un véritable puits d'ozone c'est-à-dire que l'ozone est presque totalement consommé par sa réaction avec NO.

Dans certaines conditions (concentrations élevées en O₃ et faibles en NO), les hydrocarbures peuvent aussi agir comme des puits d'ozone bien que les vitesses de ces réactions soient significativement plus faibles que la réaction avec NO. Ces conditions peuvent exister l'après-midi dans des zones urbaines.

L'ozone absorbe aussi les photons ($\lambda < 315 \text{ nm}$) donnant des atomes d'oxygène électroniquement excités :



qui peuvent réagir avec H₂O vapeur, ce qui conduit à la formation de radicaux hydroxylés :



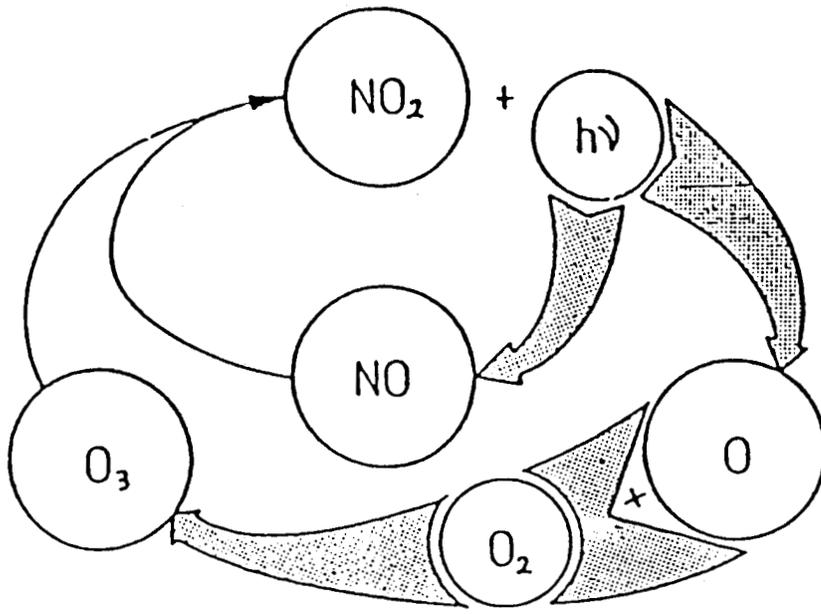


Figure 4 : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en l'absence d'hydrocarbures

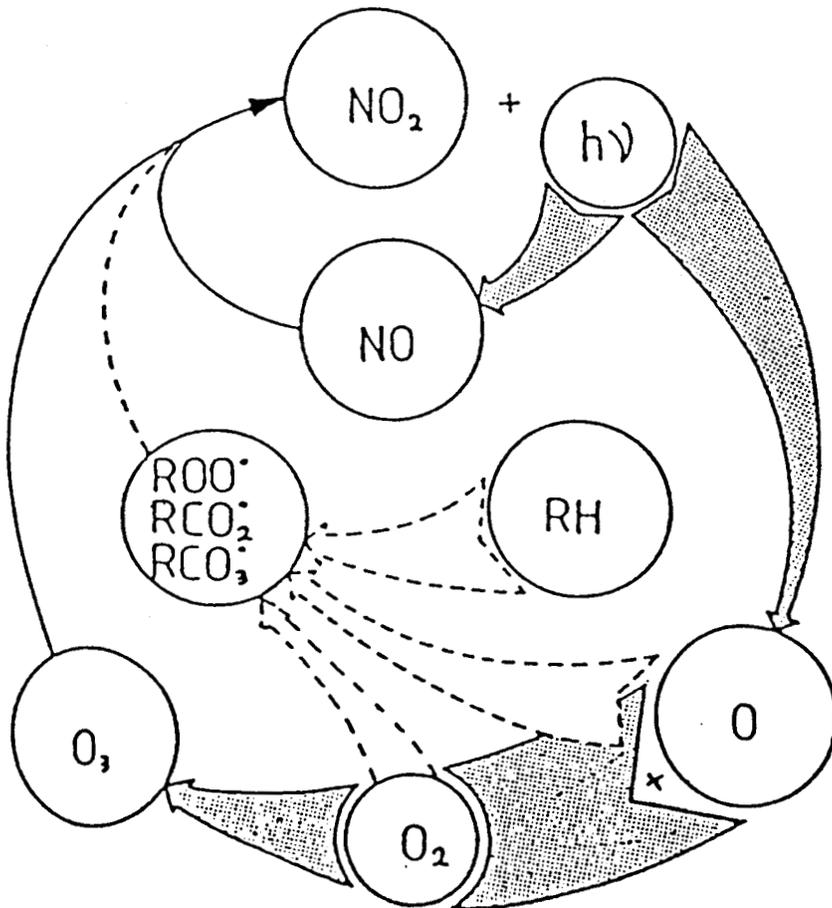


Figure 5 : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote

La source primaire des radicaux OH est donc la photolyse de l'ozone. Ces radicaux OH jouent un rôle clé dans la chimie troposphérique. En fait, ils attaquent les molécules d'hydrocarbures formant des radicaux alcoyles (R) qui réagissent rapidement avec l'O₂ pour former des radicaux peroxydes :



Les composés organiques réactifs incluent les aldéhydes (RCHO) et les hydrocarbures tels que l'éthylène, les alcènes à double liaison interne ou externe, les alcanes et les aromatiques.

- Par dépôt au sol :

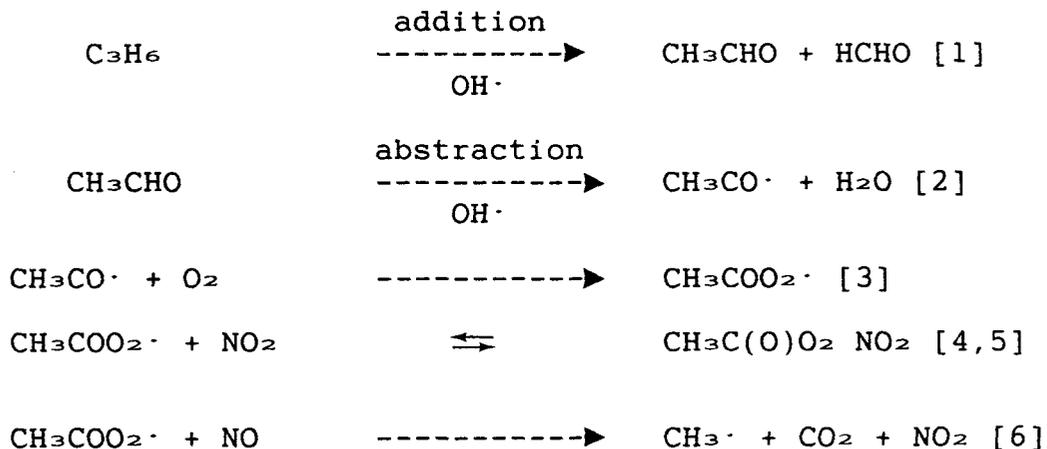
il s'agit en fait de décompositions chimiques ou catalytiques par contact avec la surface du sol ou la végétation.

b) - Le nitrate de peroxyacétyle ou P.A.N.

De même que l'ozone, le P.A.N. (CH₃C(O)OONO₂) est un excellent révélateur de l'activité photochimique dans la troposphère. C'est un composé organique azoté fortement oxydé et très instable qui se forme par l'action photochimique de la lumière sur les COV et NO_x (3). Le P.A.N. est formé à partir de la réaction de NO₂ avec le radical peroxyacétyle formé par la photooxydation des mélanges hydrocarbures - NO_x :



Dans le cas du propylène, le mécanisme de formation est :



Ces composés sont extrêmement toxiques pour la végétation et provoquent des irritations des yeux chez l'homme.

Le P.A.N. peut disparaître par décomposition thermique ou bien par dépôt sec. La solubilité du P.A.N. dans l'eau est si faible qu'il n'est pas entraîné par la pluie ni absorbé par l'océan.

Des études de laboratoire sur la chimie du P.A.N. (4) ont conclu que le P.A.N. existait en équilibre avec NO_2 (réactions [4,5]) et que sa décomposition thermique dépendait fortement de la température.

Des expériences de laboratoire ont montré qu'à faibles températures, le P.A.N. est plus stable et peut être considéré comme un puits de NO_x .

L'accumulation de P.A.N. peut donc être importante. A l'inverse, le P.A.N. peut être considéré comme un réservoir de NO_x sous forme organique qui est en équilibre chimique avec NO_2 et peut le relarguer sous certaines conditions (5).

c) - Les composés azotés

Les oxydes d'azotes NO_x sont donc convertis en produits secondaires tels que le P.A.N. comme nous venons de le voir mais aussi en acide nitrique, en acide nitreux ou encore en nitrates particulaires.

Le dioxyde d'azote est à considérer aussi comme un produit de réactions photochimiques. Rappelons qu'il est formé par réaction de l'ozone et des radicaux avec NO : la plupart des NO_x sont émis dans la troposphère sous forme de NO qui est ensuite rapidement oxydé en NO_2 par réaction avec l'ozone.

Le dioxyde d'azote est un composé très important de la chimie troposphérique, il intervient notamment dans les problèmes de dépérissement des forêts en interaction avec les photooxydants. Les principales réactions initiées par l'ozone et les oxydes d'azote sont présentées figure 6.

NO_2 contribue par exemple à l'acidification des retombées atmosphériques par réaction avec le radical OH en formant de l'acide nitrique suivant l'équation :



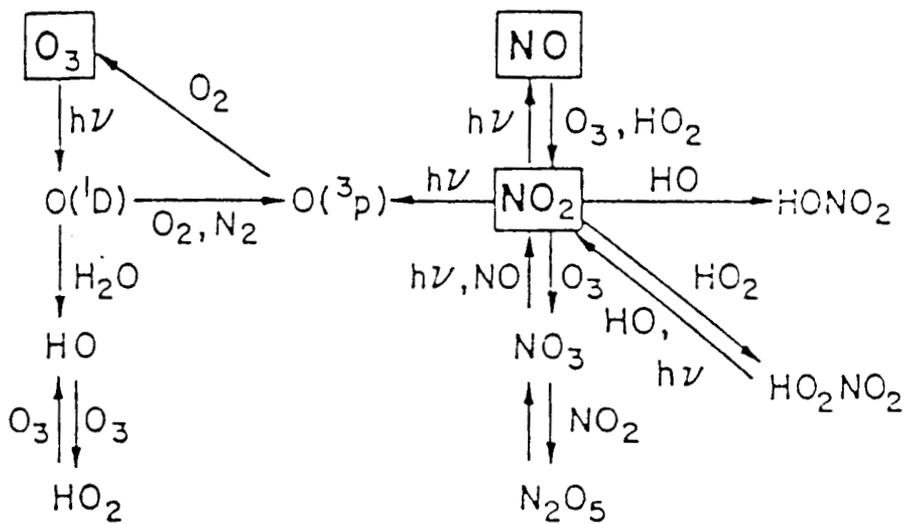


Figure 6 : Principales réactions atmosphériques initiées par l'ozone et les oxydes d'azote

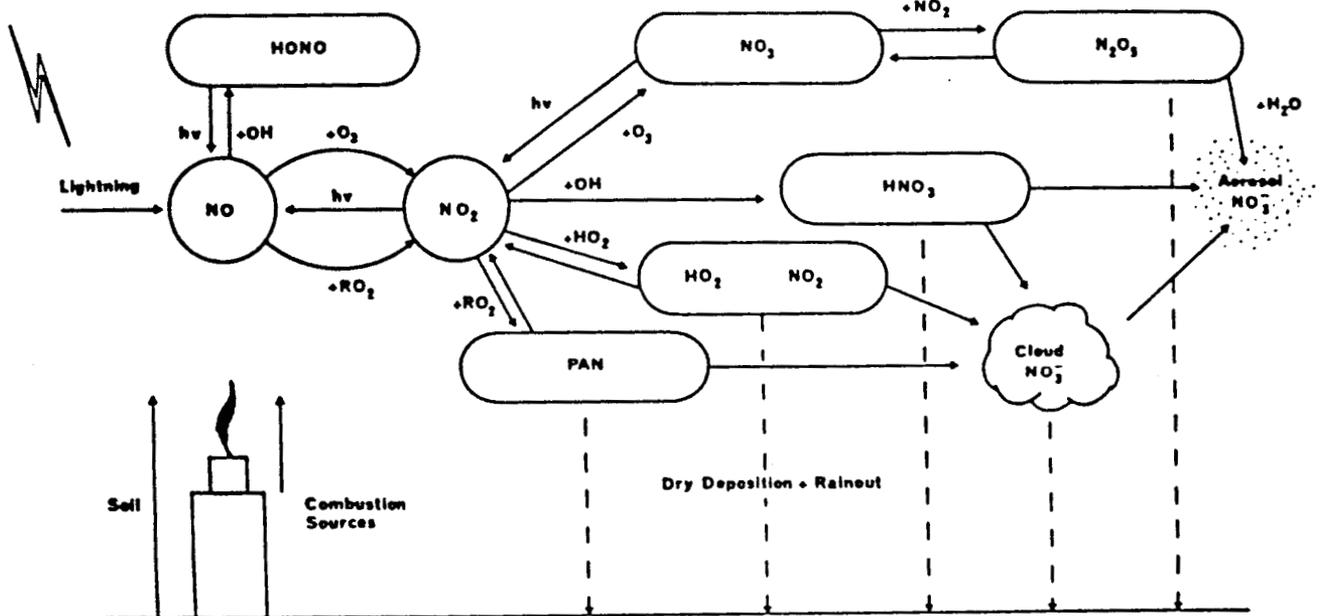


Figure 7 : Cycle des espèces azotées dans la troposphère

- L'acide nitrique :

L'acide nitrique est également un composé formé lors de réactions photochimiques. C'est un des produits finaux majeurs des émissions d'oxydes d'azote (figure 7) avec le P.A.N. . Sa présence dans l'atmosphère entraîne l'acidification des pluies, du brouillard et du dépôt sec. Les aérosols de nitrate formés par la réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac ou des aérosols déjà existants contribuent à réduire la visibilité dans les villes.

Il est donc important de comprendre les mécanismes par lesquels HNO_3 est formé puis consommé dans l'atmosphère :

Les mécanismes de formation de HNO_3 incluent :

. La réaction de $\text{OH}\cdot$ avec NO_2 :



. L'abstraction d'un hydrogène des composés organiques par le radical $\text{NO}_3\cdot$ (voie par laquelle ce radical joue un rôle important dans l'acidification) :



Le radical $\text{NO}_3\cdot$ est formé principalement par la réaction:



et joue aussi un rôle important dans la chimie troposphérique.

Il n'existe à des concentrations mesurables que la nuit car la concentration de NO doit être faible. En effet, $\text{NO}_3\cdot$ réagit rapidement avec NO pour reformer NO_2 :

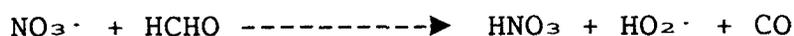


Sa concentration peut devenir importante lorsque les concentrations en NO_2 et O_3 sont élevées, à la tombée du jour.

$\text{NO}_3\cdot$ réagit aussi avec des vitesses significatives avec des oléfines, des aldéhydes et composés aromatiques et peut devenir un puits troposphérique de ces espèces par l'intermédiaire de la réaction générale suivante :



par exemple :



$\text{NO}_3\cdot$ réagit rapidement avec les phénols et les crésols, cette réaction constitue une source importante de disparition de ces composés la nuit et de transformation en HNO_3 .

. L'hydrolyse de N_2O_5 :

N_2O_5 (anhydride nitrique ou hémipentoxyde d'azote), formé par la réaction entre NO_2 et $\text{NO}_3\cdot$:



peut constituer un réservoir de radicaux nitrates et une source d'acide nitrique par la réaction avec la vapeur d'eau :



L'acide nitrique gazeux a une durée de vie chimique relativement longue et donc peut être considéré comme un produit final de la chaîne d'oxydation troposphérique.

Mais, par contre, l'acide nitrique a une tendance rapide à se déposer à la surface de la terre aussi bien par la voie sèche qu'en solution dans les gouttes d'eau des nuages ou des précipitations.

Sa photolyse est lente. Mais il peut réagir avec le radical OH :



Autre réaction de disparition, l'acide nitrique peut réagir avec l'ammoniac pour produire du nitrate d'ammonium particulaire suivant l'équilibre :



Les nitrates particulaires représentent une importante voie de disparition.

Etant donné que les réactions chimiques en phase gazeuse homogène de HNO_3 dans la troposphère sont lentes, il disparaît donc de l'atmosphère essentiellement par absorption dans les nuages, les brouillards ou les pluies, ou encore par dépôt sec à la surface de la terre. Cette haute stabilité d' HNO_3 fait que les processus d'absorption sont relativement rapides, ce qui explique l'observation des concentrations significatives d' HNO_3 , comme H_2SO_4 dans les pluies acides et brouillards (62 % de l'acidité provient de H_2SO_4 , 32 % de HNO_3 et 6 % HCl , d'après des résultats provenant des U.S.A.).

- L'acide nitreux :

L'acide nitreux est un composé que l'on ne trouve qu'en faible quantité dans l'atmosphère, généralement la nuit, à des concentrations entre 1 et 8 ppb (6).

Cependant, en dépit de cela, il joue un rôle très important dans la chimie atmosphérique, du fait de sa capacité à produire des radicaux OH dans la matinée, grâce à sa rapide et directe photolyse à la lumière du jour :



Généralement, c'est l'ozone qui est considéré comme la source primaire des radicaux OH suivant les réactions déjà citées:



Cependant, dans les zones urbaines où les concentrations de l'ozone sont normalement faibles à cause des concentrations élevées en NO, HNO₂ est alors la source la plus importante de radicaux OH dont on connaît le rôle : ces radicaux réagissent avec NO₂ pour donner l'acide nitrique, et avec les hydrocarbures, ce qui est à l'origine des réactions de formation des oxydants photochimiques.

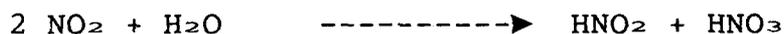
Les mécanismes de sa formation dans la nuit ne sont pas encore très bien connus.

Les réactions suivantes :



ne suffisent pas à expliquer les concentrations d'HNO₂ trouvées la nuit du fait des trop faibles concentrations des radicaux mis en jeu que l'on peut trouver à ce moment (atmosphère non irradiée).

Aussi, on propose d'autres réactions homogènes ou hétérogènes entre NO, NO₂ et l'eau :



Ainsi, dans les zones urbaines, des quantités significatives d'HNO₂ formées la nuit peuvent entraîner une

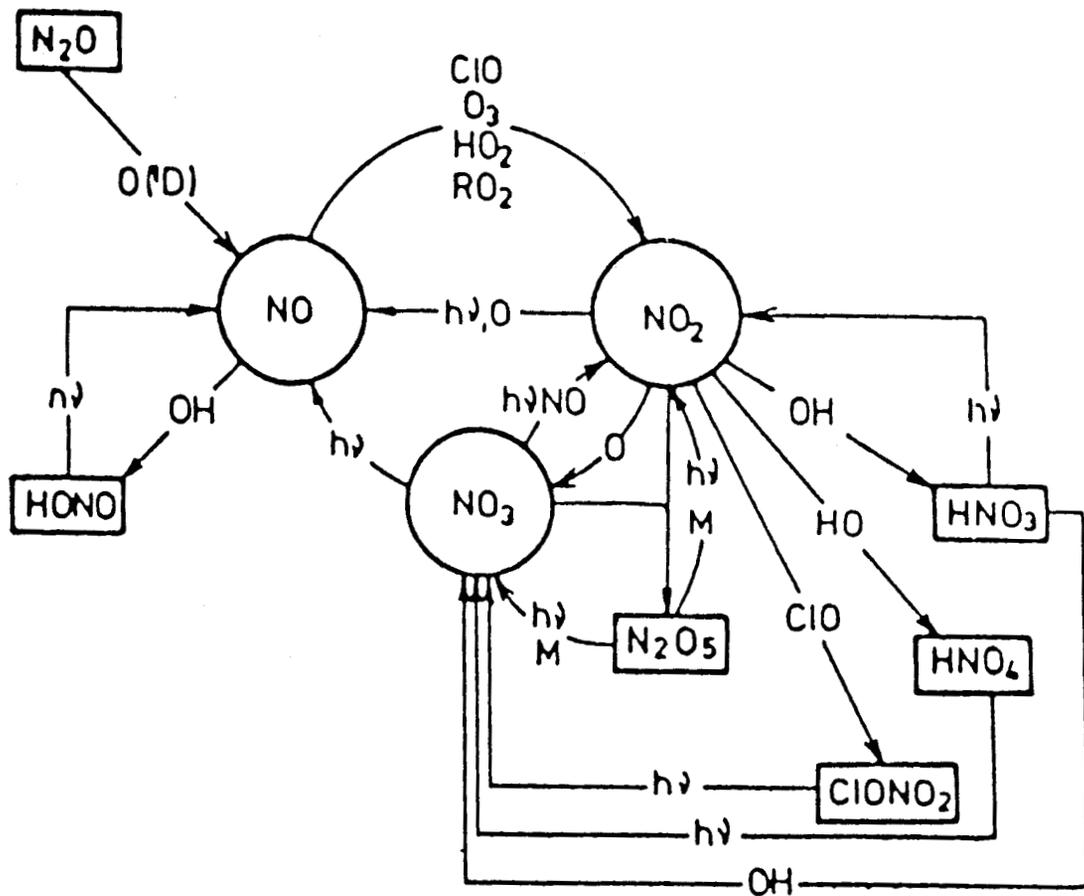


Figure 8 : Cycle chimique des oxydes d'azote dans l'atmosphère

production importante de radicaux OH au lever du soleil, suivant la réaction [1].

Les principales réactions en phases gazeuses faisant intervenir les oxydes d'azote sont résumées par le cycle figure 8.

Le moteur de cette chimie complexe est donc la photolyse d'un certain nombre d'espèces (O_3 , NO_2 , aldéhydes...). Des périodes d'intense irradiation solaire vont donc favoriser des niveaux élevés d'oxydants, mais il faut en plus que les sources de précurseurs soient suffisamment intenses et que la dynamique atmosphérique favorise l'accumulation des précurseurs et des produits. C'est donc en période anticyclonique que ces épisodes sont les plus fréquents.

3 - PROFILS DE CONCENTRATION TYPIQUES : DONNEES DE LA LITTERATURE

Afin d'illustrer les épisodes de pollution photo-oxydante, dans un premier temps, nous avons étudié les variations journalières des oxydants classiques comme l'ozone et le P.A.N. .

Ensuite, nous avons observé le comportement des composés qui ont fait, plus particulièrement, l'objet de cette étude à savoir les acides nitriques et nitreux et les nitrates particuliers. Toutes les données concernant ces composés qui vont suivre, ont été tirées de la littérature d'après des études réalisées par d'autres équipes.

Nous tiendrons compte, par la suite, de tous ces renseignements obtenus sur le terrain afin de valider notre modèle.

De façon générale, les polluants primaires NO_x (NO principalement) et les hydrocarbures (COV) réagissent sous l'action de la lumière du soleil pour former une multitude de polluants secondaires : O_3 , P.A.N., HNO_3 , HCHO, HCOOH, etc... .

On peut remarquer que certains aspects des profils de concentration en fonction du temps sont répétitifs dans l'air ambiant. La figure 9 montre les profils de NO , NO_2 et des oxydants totaux (principalement l'ozone) à Pasadena (7). Ceci peut s'expliquer de la façon suivante :

- (1) - Tôt le matin, il apparait du NO et sa concentration atteint un maximum au moment qui coïncide approximativement avec le maximum d'émission de NO (pic du trafic automobile).
- (2) - Ensuite, c'est le NO_2 qui atteint un maximum.

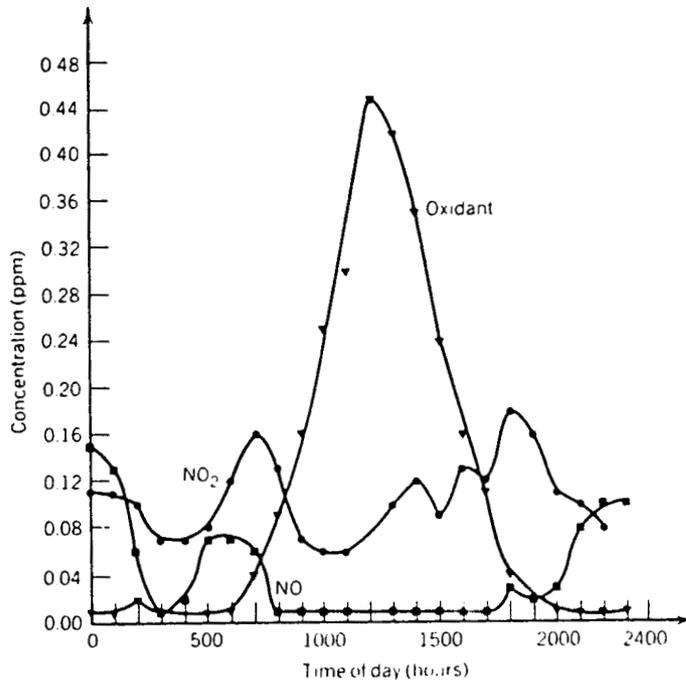


Figure 9 : Variation diurne de NO , NO_2 et des composés photooxydants à Pasadena, Californie, le 25 juillet 1983

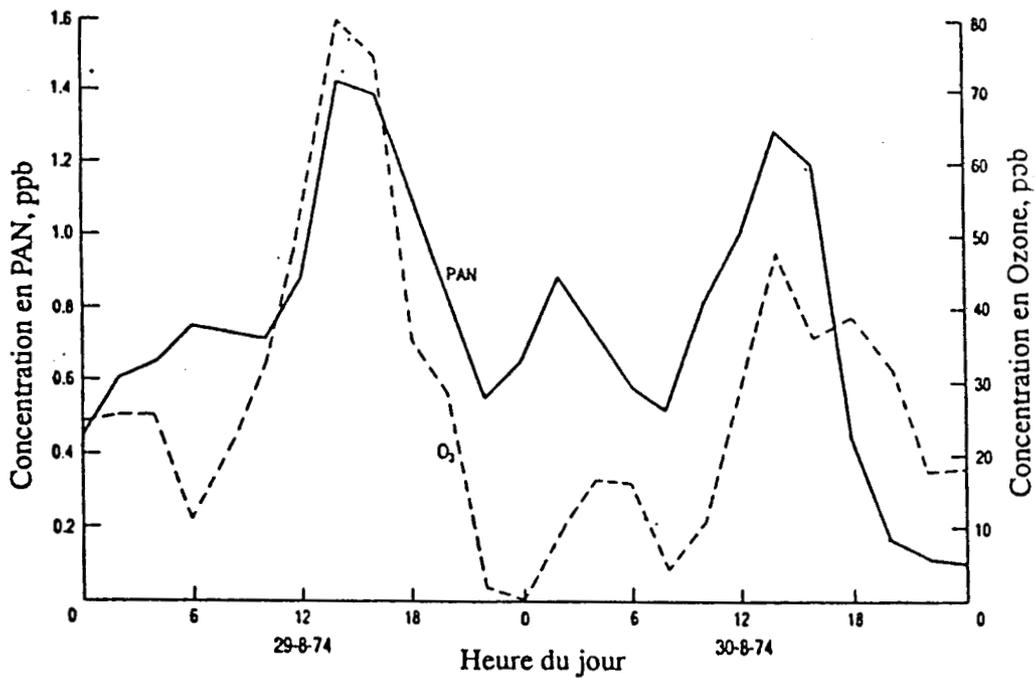


Figure 10 : Variation des concentrations de PAN et d'ozone au niveau du sol à Harwell, Oxfordshire, pendant 2 jours en août 1974

(3) - Les niveaux d'oxydants (par exemple O_3) qui sont relativement faibles dans la matinée, augmentent de façon considérable vers midi quand la concentration en NO tombe à sa plus faible valeur. L'ozone atteint alors un maximum après NO_2 .

A titre indicatif, voici le comportement d'un photooxydant type : l'ozone.

- Cas de l'ozone :

Variation diurne : l'évolution typique diurne de l'ozone en zone urbaine est généralement expliquée de la manière suivante: les émissions de NO_x et de COV sont élevées le matin lors des heures de pointe. Ces émissions de NO vont détruire l'ozone présent, qu'il soit d'origine naturelle, ou formé les jours précédents. Ce phénomène est suivi d'une augmentation des concentrations de NO_2 initialement faibles puisque à ce niveau de concentrations, la vitesse de réaction de NO avec l'oxygène moléculaire est très faible. L'oxydation de NO devient rapide une fois qu'une quantité suffisante d'ozone a été formée. Dans un cycle urbain typique, le pic d'ozone se produit entre 12 et 15 heures lorsque l'intensité solaire est maximum et que le rapport NO_2/NO est élevé.

Les concentrations diminuent lorsque la photolyse de NO_2 diminue et que les émissions fraîches de NO épuisent rapidement l'ozone. Un comportement diurne caractéristique est représenté sur la figure 10.

Variation nocturne : les concentrations d'ozone, la nuit, sont généralement faibles. Ceci est dû à l'absence de lumière solaire, à la destruction au sol par dépôt sec et au piégeage des oxydes nitriques et autres réducteurs d'ozone près de la surface dans une couche d'inversion relativement faible (environ 400 m) créée par le refroidissement radiatif.

La plus grande partie de l' O_3 produit pendant la journée est captée en altitude par une inversion nocturne.

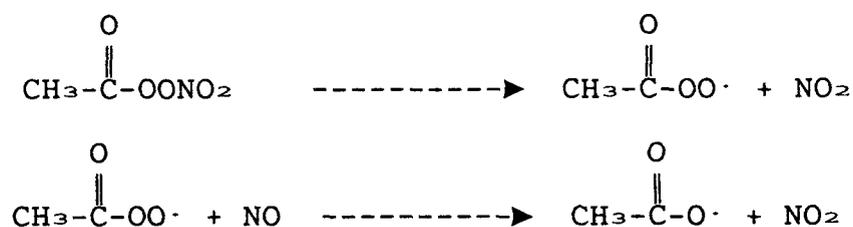
31 - Cas du P.A.N.

Dans des atmosphères polluées, le P.A.N. a été mesuré à des concentrations allant de 0 à 100 ppb (et plus quelquefois) (8,9) et il a été reconnu que le P.A.N. pouvait être transporté sur de longues distances (10, 11, 12).

Dans des sites ruraux les concentrations moyennes sont de 0,5 - 0,7 ppb avec des pointes à 7,5 ppb (13, 14).

Il y a généralement corrélation de comportement entre le P.A.N. et l'ozone ce qui est illustré figure 10.

Carter et Coll (15) ont vérifié expérimentalement l'hypothèse selon laquelle la présence de P.A.N. augmente les vitesses de formation de l'ozone (figure 11) ainsi que l'oxydation des hydrocarbures. Cette augmentation de réactivité résulte de la décomposition du P.A.N. en présence de NO et est due à la fois au fait que ces réactions forment des radicaux qui initient les transformations se produisant dans le smog photochimique, ce qui permet la formation plus précoce de l'ozone et au fait que ces réactions convertissent NO en NO₂ :



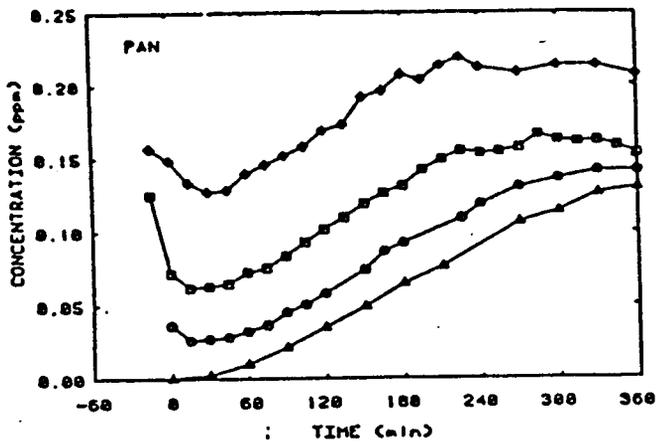
à la place de l'ozone.

Le P.A.N. se forme par l'action photochimique de la lumière sur les hydrocarbures et NO_x comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

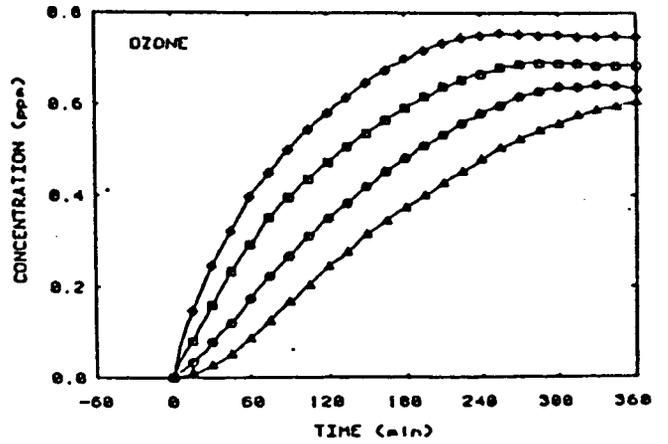
Sa concentration atteint un maximum aussi dans le milieu de la journée où l'activité photochimique est la plus grande.

Bien que la dégradation du P.A.N. en présence de NO ait été observée pendant la nuit, la même étude a montré que des quantités significatives de P.A.N. peuvent persister pendant la nuit (16) (sous certaines conditions atmosphériques, le P.A.N. est alors relativement stable et à des niveaux faibles de NO).

Cela suggère des épisodes de pollution photochimique se déroulant sur plusieurs jours ou en période de stagnation, que le P.A.N. formé le jour précédent puisse persister la nuit, et avoir un impact sur la formation du smog photochimique le jour suivant (4).



Concentrations de PAN observées en fonction du temps d'irradiation



Concentrations d'ozone observées en fonction du temps d'irradiation

(Δ) Essai de référence ; (\square) + 0,013 ppm de PAN ; (\diamond) + 0,26 ppm de PAN ; (\circ) + 0,06 ppm de PAN

Figure 11 :

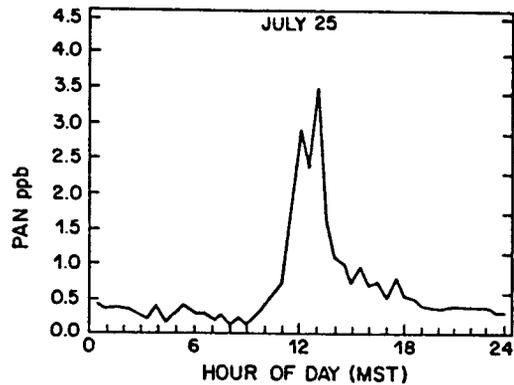
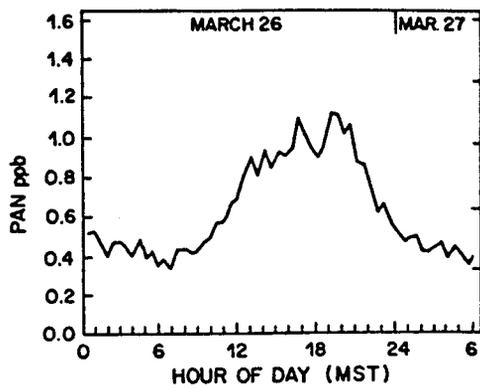


Figure 12 : Concentrations de PAN à Edmonton, Canada, le 26 mars 1983, le 25 juillet 1983

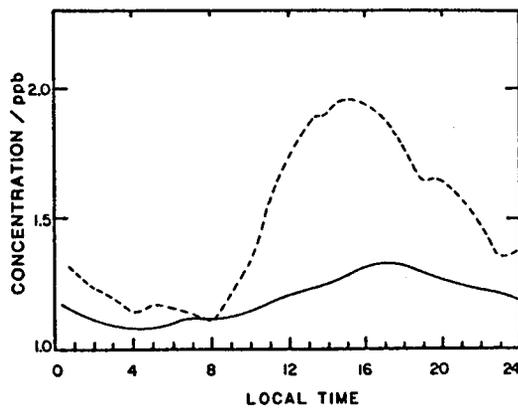
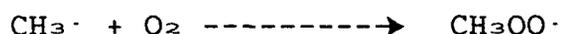


Figure 13 : Variation diurne moyenne des concentrations de PAN à Simcoe (Canada)
 - - - - de juin à octobre 1980
 — de novembre 1980 à mars 1981

Notamment grâce aux radicaux qui se forment lors de sa décomposition thermique :



Ce mécanisme a été proposé par Hendrey et Kenley (17).

Le P.A.N. peut donc jouer le rôle de réservoir de radicaux HO tôt le matin lorsque les réactions photolytiques ne sont pas amorcées et qu'il y a eu suffisamment d'émissions de NO.

Dans des conditions froides et ensoleillées, l'accumulation de P.A.N. peut être importante. Toutefois, des intensités lumineuses plus faibles, souvent associées à des climats froids, peuvent partiellement limiter la formation de P.A.N. car les réactions de photolyse (alors freinées) sont importantes pour générer les radicaux menant à sa formation. Ceci peut être illustré par des conditions saisonnières différentes (figure 12) (14). On voit clairement par exemple que pendant les mois d'été, la concentration de P.A.N. augmente généralement rapidement, en réponse aux émissions de polluants primaires tôt le matin et à une intense radiation solaire, pour atteindre des taux maximum importants en début d'après-midi. Pendant les mois d'hiver, les concentrations en P.A.N. sont limitées par de faibles intensités et courtes périodes de radiation, ce qui se traduit par un pic nettement moins prononcé.

Autre exemple (15) où la variation diurne de la concentration du P.A.N. mesuré en zone rurale (5 km NE de Simcoe dans l'Ontario (Canada)) est représentée sur la figure 13 : les concentrations en été comme on peut le voir excèdent celles observées en hiver. De plus, les pics de concentration maximum qui se situent dans l'après-midi ou tôt dans la soirée sont plus prononcées pendant les mois d'été.

32 - Cas de l'acide nitrique

Lors du tout premier exercice d'intercomparaison d'Août-Septembre 1979 (18) à Claremont, les concentrations d'acide nitrique relevées alors étaient situées entre 1,85 et 37,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et on avait déjà pu remarquer que sa concentration était hautement corrélée avec celles d'autres polluants photochimiques tels que l' O_3 , P.A.N. et NO_2 .

A titre d'exemple, prenons un profil de polluants figure 14 en ce qui concerne les mesures (par spectroscopie I.R.F.T.) pendant une autre période, l'épisode de smog photochimique de 1978, à Claremont aussi, en Californie réalisées par Pitts et Coll (16). Ce site se trouve à environ 50 km à l'est, et généralement sous le vent pendant cette étude, du centre de Los Angeles. Semble-t-il pour HNO_3 , on a un cycle avec un maximum en début d'après-midi, corrélé avec les autres polluants photochimiques O_3 et P.A.N.. Les concentrations en HNO_3 et P.A.N. peuvent atteindre respectivement des concentrations maximales de 49 et 37 ppb.

Lors d'un autre exercice d'intercomparaison, plus récent, toujours à Claremont, près de Los Angeles, du 11 au 19 Septembre 1985, des mesures ont été effectuées sur plusieurs jours, par exemple à l'aide de dénudeurs annulaires (19). Le profil de concentration de l'acide nitrique est donnée sur la figure 15. Les taux atteints sont assez élevés (jusqu'à 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La courbe possède une allure cyclique avec accumulation dès le matin, puis un maximum en milieu de journée, avec enfin une diminution la nuit. Les auteurs concluent à un comportement typique d'une espèce atmosphérique qui s'est formée photochimiquement (notamment par la réaction $\text{NO}_2 + \text{OH} \cdot \longrightarrow \text{HNO}_3$) et détruite par dépôt sec nocturne. Cette baisse est aussi occasionnée en partie par le transport.

Une étude de comparaison des méthodes de dosage de l'acide nitrique a également eu lieu en Europe, récemment, près de Rome, pendant la période du 18 au 24 Septembre 1988.

Une publication récente (20) en rapporte quelques résultats : les méthodes utilisées ici sont des techniques utilisant des dénudeurs et thermodénudeurs. Le profil de concentration (figure 6) ressemble à celui ci-dessus, cependant, les taux atteints sont moins élevés. On a mesuré des concentrations pouvant aller jusqu'à 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'allure de la courbe est toujours cyclique. On a une diminution pendant la nuit jusqu'à des niveaux quasi-nuls vers 8 H 00. Ensuite, il se forme de l'acide nitrique probablement dû à l'activité photochimique pour atteindre des maximums en général vers le milieu ou la fin de l'après-midi.

33 - Les nitrates particulaires

Lors de l'intercomparaison en Septembre 1985 à Claremont (Californie), une étude poussée a été faite sur les relations

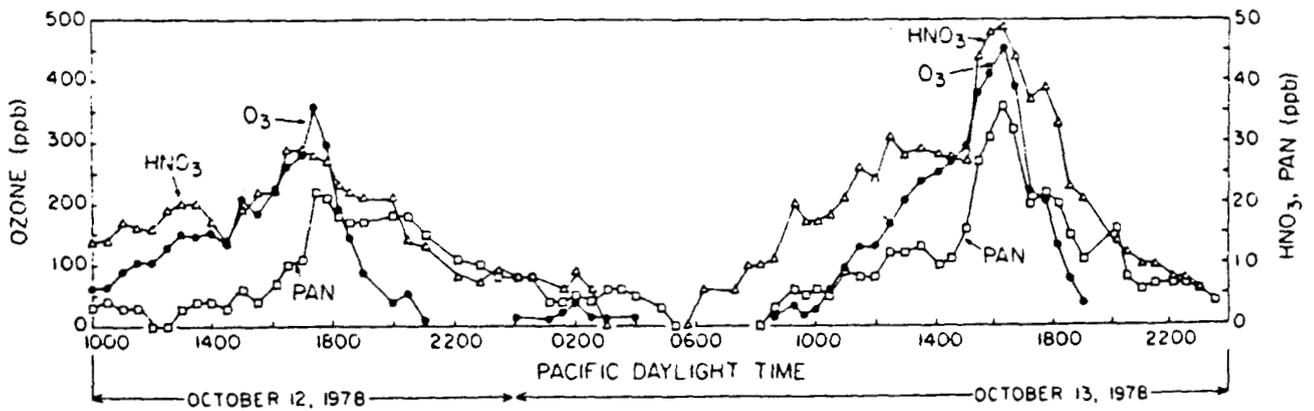


Figure 14 : Profils des concentrations de l'ozone, du PAN et de l'acide nitrique au cours d'un épisode de " smog " photochimique à Claremont, Californie (le 12 et le 13 octobre 1978)

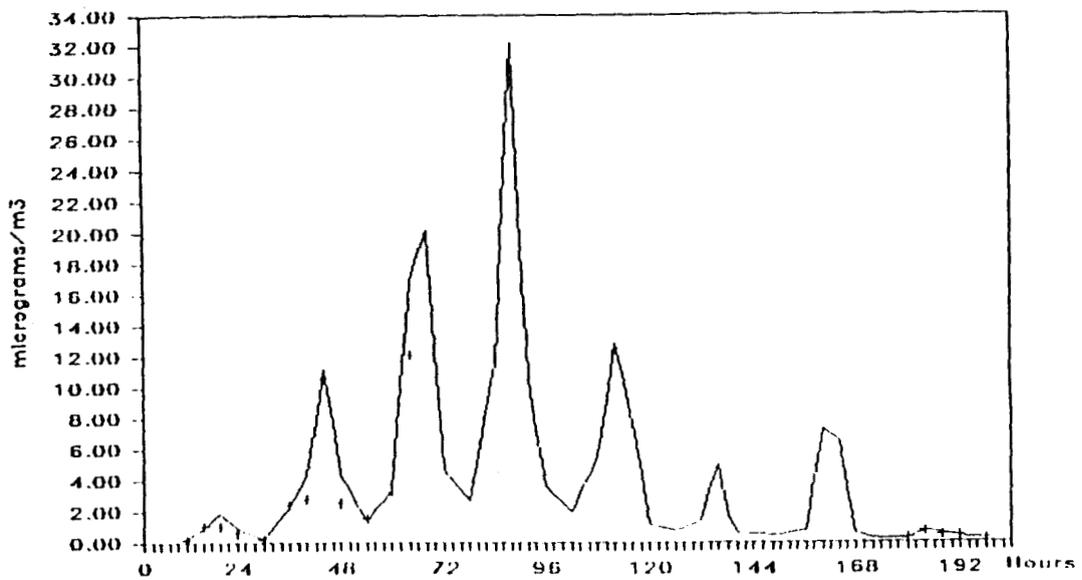


Figure 15 : Profil de concentration de l'acide nitrique près de Los Angeles du 11 au 19 septembre 1985

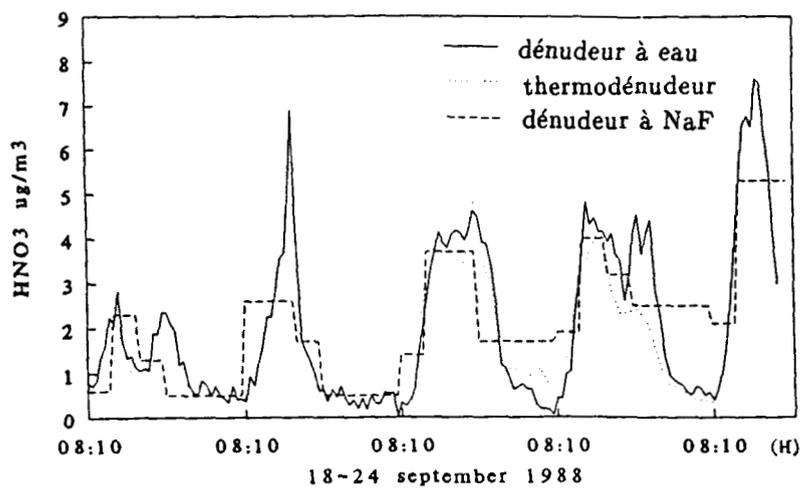


Figure 16 : Concentrations d'acide nitrique mesurées à Rome sur plusieurs jours à l'aide de dénudeurs

entre $\text{HNO}_3(\text{g})$ et les particules fines ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) et grossières ($> 2,5 \mu\text{m}$) (21,22,23,24).

L'acide nitrique gazeux et les particules fines montrent tous deux des variations diurnes prononcées avec un pic dans le milieu de l'après-midi pour HNO_3 et vers la mi-matinée dans le cas de ces nitrates.

Quant aux particules plus grosses, elles ne montrent que de faibles variations diurnes avec un cycle peu net (figure 17) (21).

Les tendances diurnes de tous ces composés cependant disparaissent les jours de pluie (18 Septembre) et on peut observer une baisse générale des concentrations. Ceci caractérise le lavage des polluants gazeux et particulaires de l'atmosphère par la pluie.

Un autre fait important est à remarquer : il s'agit du délai constant qui sépare le maximum diurne de HNO_3 et celui des nitrates fins.

La première pensée à été que ceci reflète la dissociation de l'aérosol NH_4NO_3 redonnant HNO_3 au fur et à mesure que l'on avance dans la journée et que la chaleur augmente.

De plus, Salomon et Coll (22) ont démontré une advection le matin de $\text{NH}_3(\text{g})$ qui peut être responsable de la prédominance de NH_4NO_3 sur HNO_3 à cette heure de la journée.

Il semble donc que ce soient les aérosols fins qui sont en équilibre avec NH_3 et HNO_3 gazeux.

L'explication probable a d'ailleurs été donné par Wall et Coll (23) : les nitrates particulaires fins sont essentiellement du nitrate d'ammonium corrélé avec HNO_3 par l'intermédiaire de sa dissociation réversible alors que les particules grossières ne comprendraient pas que du NH_4NO_3 , mais principalement du nitrate de sodium NaNO_3 formé par la réaction de HNO_3 avec les sels marins NaCl . On comprend maintenant qu'il n'y ai pas de corrélation entre les particules fines et grossières, car ils n'ont pas la même origine. Mais on ne comprend toujours pas pourquoi il n'y a pas de cycle pour les grosses particules.

Ce sont les conditions pendant toute la période de mesures qui apportent la solution (24) : il a plu juste avant l'étude mais aussi le dernier jour (lavage). L'air est donc propre au début et à la fin de l'épisode. Ceci explique aussi les taux modérés au début et à la fin de l'expérience (figure 18). De plus, pendant la première période, les vents de la journée venaient principalement des terres avec une légère brise de mer la nuit alors que pendant la 2ème période, la brise de mer prédominait.

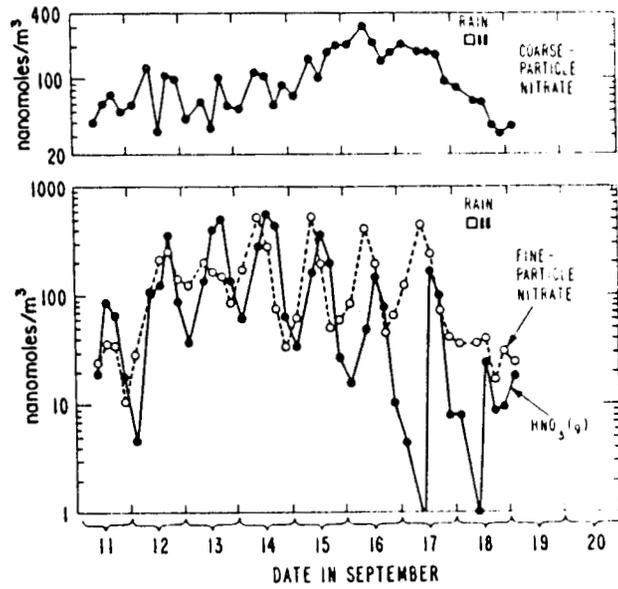


Figure 17 : Profils des concentrations de nitrates lors de l'intercomparaison à Claremont, Californie, du 11 au 20 septembre 1985

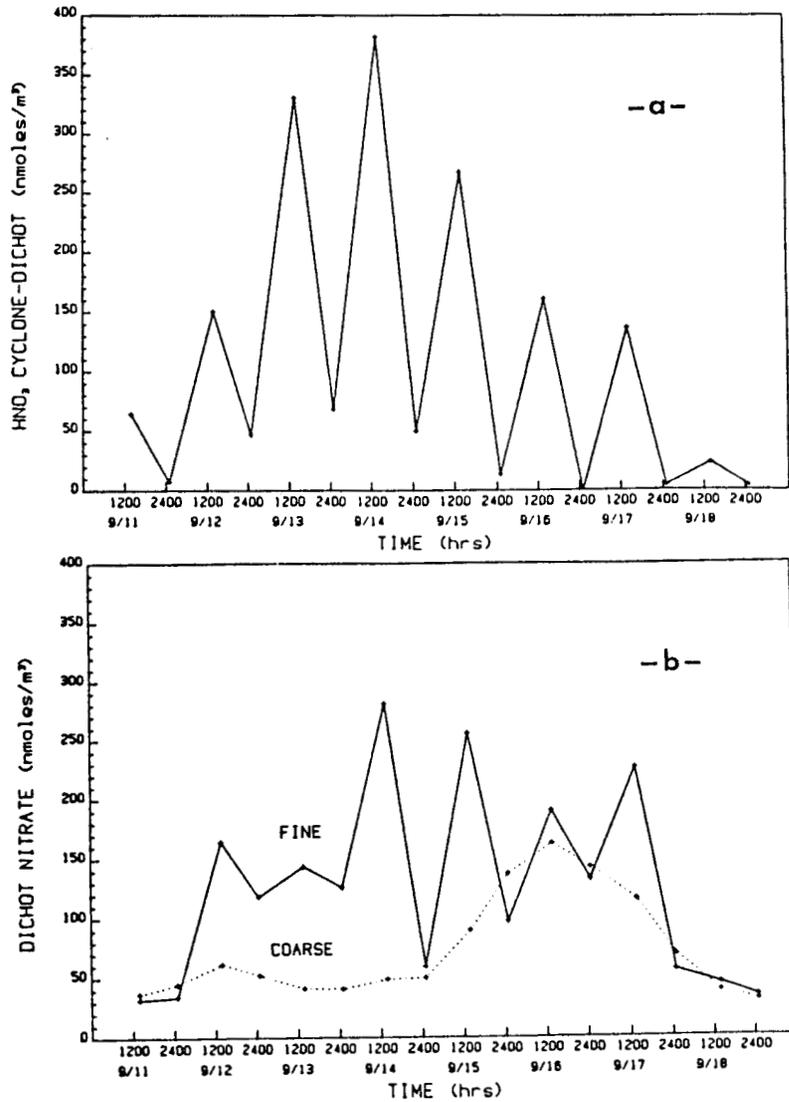


Figure 18 : Concentrations de l'acide nitrique (-a-) et des nitrates particulaires (-b-) à Claremont, Californie, du 11 au 20 septembre 1985

Quand on regarde les allures des courbes, on voit une corrélation entre les aérosols fins et HNO_3 avec un cycle apparent mais aucun lien entre les aérosols grossiers et HNO_3 ni cycle.

La répartition des aérosols est donnée sur la figure 18b: la première période est essentiellement composée de fines particules plutôt corrélées à HNO_3 soit du NH_4NO_3 en majorité. Par contre, pendant la seconde période, on atteint des taux équivalents de grosses particules grâce, semble-t-il, au flux marin. Ceci confirme donc l'hypothèse que les particules grossières sont principalement NaNO_3 obtenu par la réaction d' HNO_3 avec les seuls marins suivant :



tout ceci d'une façon aléatoire suivant simplement l'apport de la brise de mer.

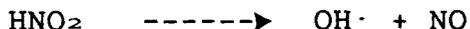
34 - Cas de l'acide nitreux

L'acide nitreux a un comportement assez particulier qui diffère notablement des composés cités auparavant. Le profil de concentration en fonction des heures de la journée se trouve illustré au travers des quelques exemples suivants :

Des mesures de l'acide nitreux ont été effectuées dans Los Angeles même (localisation au Centre de Los Angeles CSLA : figure 19 a) puis à Riverside (à 100 km à l'Est et généralement sous le vent de Los Angeles : figure 19 b) en Californie pendant la nuit et les premières heures de la matinée dans la période de Juillet à Août 1980 par Pitts et Coll (6) à l'aide d'une méthode spectroscopique (D.O.A.S.). Des concentrations jusqu'à 8 ppb ont pu être observées dans Los Angeles.

Cette même équipe a refait des mesures à Riverside lors d'une autre période en Septembre 1983 (25). Les variations de O_3 , de NO_2 , de NO , de NO_3 et d' HNO_2 sont reportées pour 2 jours successifs modérés en pollution sur la figure 20. Les niveaux maximum nocturnes sont de 5 ppb (4 ppb en 1980) pour HNO_2 .

Dans tous les cas, on constate une accumulation de HNO_2 pendant la nuit et sa disparition au lever du jour. La concentration en acide nitreux débute à une valeur inférieure à 1 ppb au coucher du soleil pour atteindre un maximum vers 7 H 00. Ensuite, on observe une baisse rapide en HNO_2 au lever du soleil probablement due à sa photodissociation :



et donc une augmentation en NO .

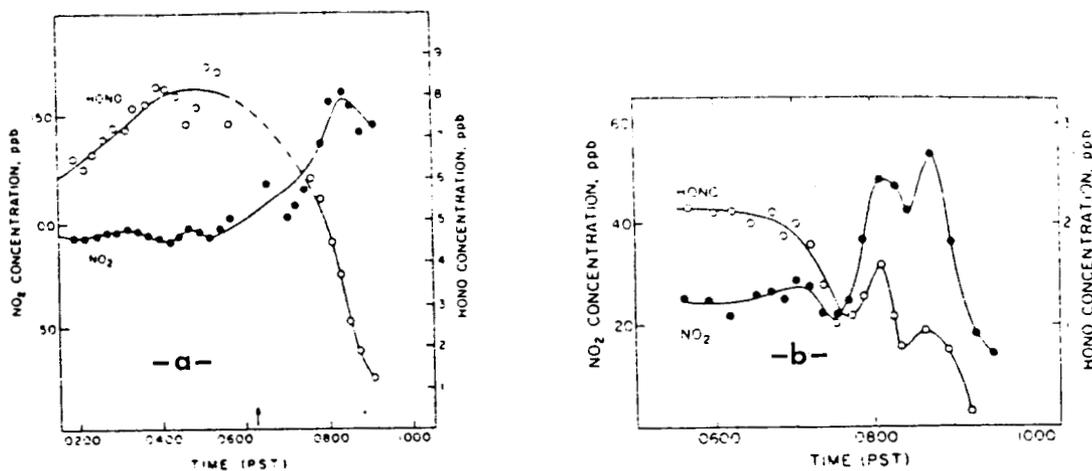


Figure 19 : Profils des concentrations de NO_2 et de l'acide nitreux ;
 -a- sur un site au centre de Los Angeles, le 08 août 1980
 -b- à Riverside (Californie), le 06 juillet 1980

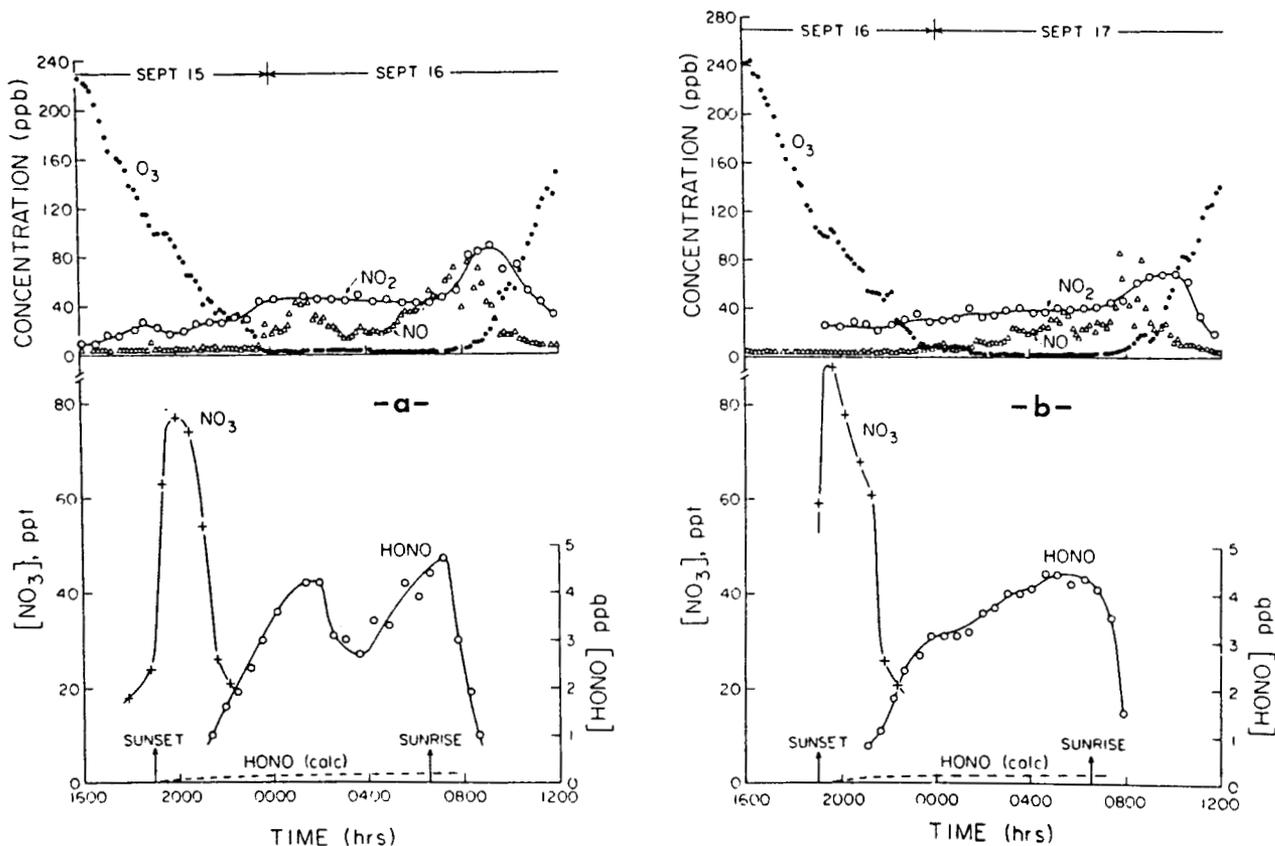


Figure 20 : Evolution des concentrations de O_3 , NO , NO_2 , du radical NO_3 , et HNO_2 à Riverside
 -a- pendant la nuit du 15 au 16 septembre 1983
 -b- pendant la nuit du 16 au 17 septembre 1983

A Riverside, en dehors de la photolyse rapide d'HNO₂ pendant les premières heures du jour, son profil de concentration nocturne semble être corrélé avec celui de NO₂ (courbe de même allure avec minima et maxima en même temps). Ceci peut confirmer l'hypothèse selon laquelle l'acide nitreux proviendrait de la réaction hétérogène entre NO₂ et l'eau. On peut dire aussi que HNO₂ est formé en même temps que NO₂ puis transporté comme lui jusqu'à Riverside.

Le comportement au centre de la ville de Los Angeles même est différent (figure 19 b) : cette corrélation entre NO₂ et HNO₂ n'apparaît plus.

Cette différence de comportement pourrait s'expliquer ainsi : en plus de ce phénomène, on serait à proximité d'une source d'HNO₂ (émission d'HNO₂ par les véhicules ou formation rapide à partir de NO_x émis localement puis accumulation d'HNO₂ avant la dilution et le transport).

Cette même étude nous permet d'étudier aussi un autre composé important dans la chimie de nuit : le radical NO₃ (figure 20).

Notons que son profil de concentration peut être expliqué à partir des profils de O₃ et NO dans le cas de Septembre 1983. En effet, la concentration d'ozone diminue rapidement de 240 ppb à 16 H 00 jusque 3 ppb (limite de détection) à 23-24 H 00, alors qu'à l'inverse, à partir de cette heure, apparaît du NO qui atteint un maximum de 80 ppb à 8 H 00. Aussi, le profil de concentration du radical NO₃ qui augmente rapidement après le coucher du soleil, puis disparaît tout aussi rapidement quelques temps après, apparaît être le résultat de la réaction de formation :



et de la réaction de disparition :



C'est à dire que tant qu'il y a de l'O₃ pour réagir avec NO₂, il se forme NO₃· (disparition d'O₃ et apparition de NO₃·) puis celui-ci est consommé par la réaction avec NO qui peut alors s'accumuler du fait que la réaction de consommation de NO par l'ozone n'a plus lieu, à savoir :



Sjodin (26) a aussi étudié la variation diurne de l'acide nitreux dans une zone urbaine (Goteborg) dans le Sud-Ouest de la Suède mais à l'aide de dénudeurs au carbonate de sodium. Des niveaux jusqu'à 4 ppb de HNO₂ en moyenne horaire ont été observées dans des situations de haute pression en été (Mai). Ses conclusions sont identiques à savoir que si on compare les profils

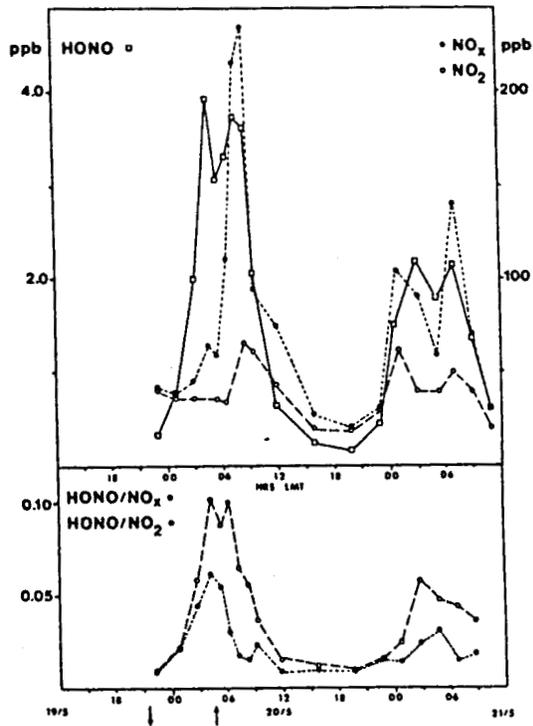


Figure 21 : Variation diurne de $HONO$, NO_x et NO_2 et des rapports $HONO/NO_x$ et $HONO/NO_2$ à Goteborg, 19-21 mai 1985

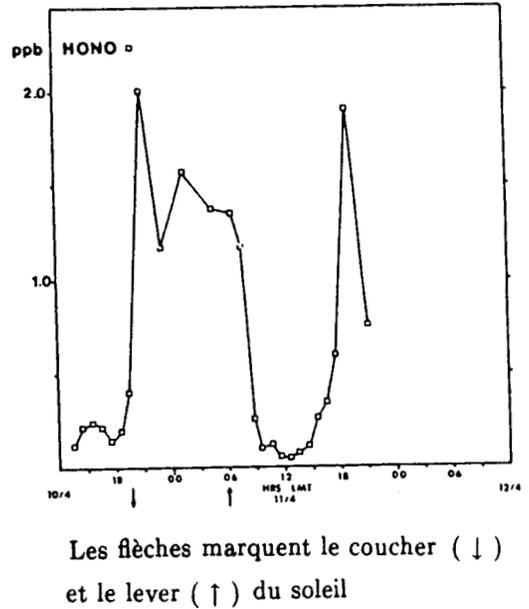


Figure 22 : Variation diurne de $HONO$ à Goteborg, 10-11 Avril 1985

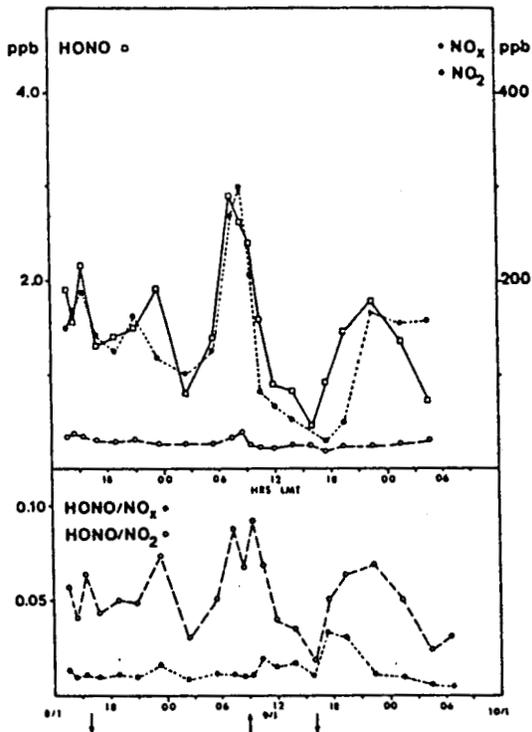


Figure 23 : Variation diurne de $HONO$, NO_x et NO_2 et des rapports $HONO/NO_x$ et $HONO/NO_2$ à Goteborg, 8-10 janvier 1985

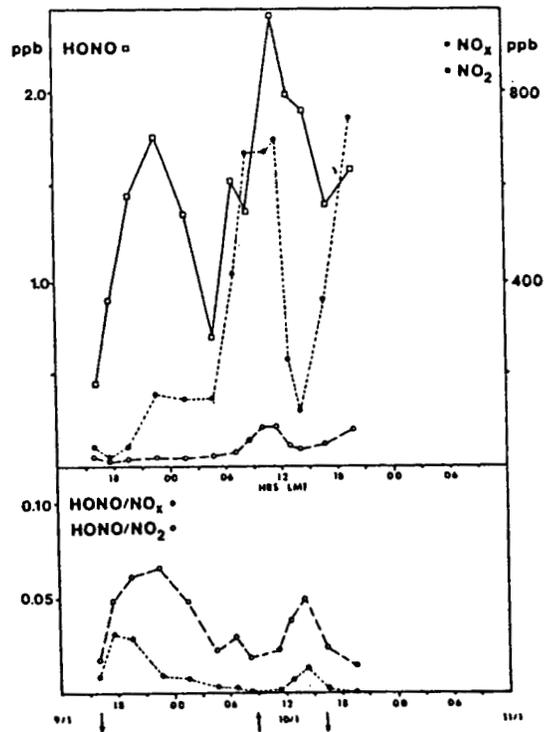


Figure 24 : Variation diurne de $HONO$, NO_x et NO et des rapports $HONO/NO_x$ et $HONO/NO_2$ à Goteborg, 9-11 janvier 1985

sur plusieurs jours d' HNO_2 avec ceux de NO_2 et NO ceux-ci nous indiquent aussi que les émissions directes par les gaz d'échappements du trafic et les réactions atmosphériques faisant intervenir NO_2 sont les principales sources de l' HNO_2 observé.

Pendant ces périodes, un cycle apparaît : le ciel est clair et la rapide dégradation photolytique d' HNO_2 en radical OH au lever du jour est évidente, la formation pendant la nuit l'est tout autant (figure 21).

Au printemps (et en automne) les variations diurnes sont analogues à celles observées en été sauf que la période entre le coucher et le lever du soleil s'étend (figures 21 et 22).

La situation en hiver est différente (figures 23 et 24) : des concentrations de HNO_2 peuvent persister pendant la journée avec encore une très forte corrélation entre NO_x et HNO_2 . Ceci s'explique en grande partie par la météorologie : en cette saison et en ce site, les températures sont faibles (-5 à -15°C), les vents faibles et les couches d'inversion persistent plusieurs heures et coïncident avec les heures de lever et coucher de ces périodes de stagnation où les polluants NO_x émis s'accumulent (NO , NO_2 , HNO_2).

De plus, la vitesse et l'intensité de la photolyse diurne d' HNO_2 sont considérablement réduites à cause d'une intensité lumineuse plus faible et plus courte entre le lever et le coucher du soleil.

Il est important de noter que HNO_2 semble partiellement un polluant primaire issu des gaz d'échappements. Rappelons que sa présence dans les gaz d'échappements a été mise en évidence en 1984 par spectroscopie DOAS (27).

Pour conclure, d'autres profils de concentration journaliers de l'acide nitrique et nitreux sont représentés figure 25 (études des italiens (28)) et résumant bien les situations : pour HNO_3 on a un maximum vers 14 H 00 et pour HNO_2 , à l'inverse, on retrouve bien le maximum nocturne. Comme on peut le voir, la variation d' HNO_3 correspond à celle d'une espèce dont l'origine est photochimique (sa formation principale est due à la réaction de NO_2 avec le radical OH), tandis que l'acide nitreux a une tendance opposée à savoir formation avec un maximum la nuit (réaction hétérogène avec NO_2) et jusqu'au lever du soleil où il est rapidement photolysé ($\text{HNO}_2 \xrightarrow{\text{light}} \text{NO} + \text{OH}\cdot$) par la lumière du soleil et disparaît pendant la journée.

Cette anticorrélation apparaît très nettement également sur l'étude de Eatough et Coll (29) sur plusieurs jours (figure 26) : ces variations ont des allures cycliques et il y a anticorrélation entre HNO_3 et HNO_2 . D'après les mêmes auteurs, après avoir effectué d'autres études, HNO_2 est anticorrélé avec O_3 , H_2O et la température, mais corrélé avec NO_x et l'humidité relative.

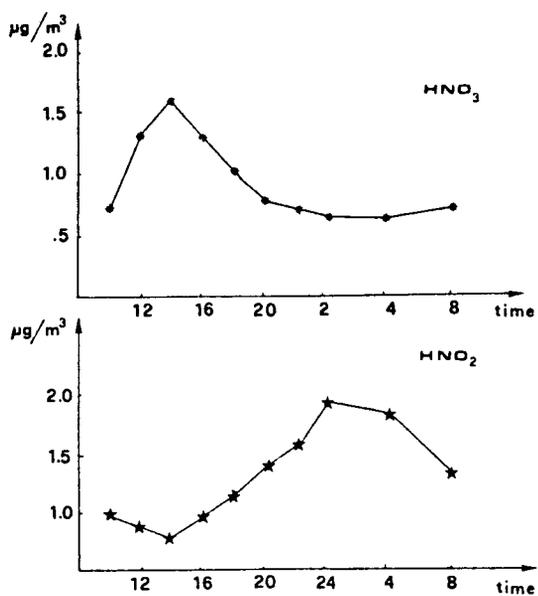


Figure 25 : Variations diurnes des concentrations de HNO_3 et HNO_2 mesurées à deux heures de Rome, 3-4 février 1986

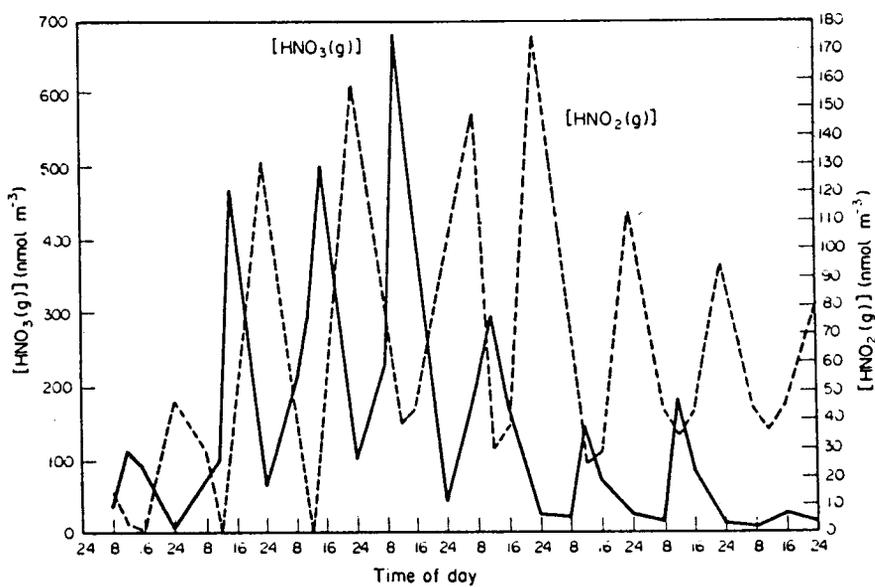


Figure 26 : Profils des concentrations de HNO_3 et de HNO_2 sur plusieurs jours à Claremont, septembre 1985

35 - Le dépôt sec

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, il est important de nous intéresser au dépôt sec de l'acide nitrique, car la disparition d' HNO_3 de cette façon est une voie importante par laquelle les composés azotés disparaissent de l'atmosphère notamment grâce à la grande capacité à être absorbé de HNO_3 gazeux.

Le dépôt sec des acides mais aussi des précurseurs gazeux peut être significatif et même excéder le dépôt par voie aqueuse sous certaines conditions.

Ainsi les polluants peuvent être dissous dans les nuages, le brouillard, par la pluie ou la neige. Quand ces gouttes d'eau tombent à la surface de la terre à savoir sur le sol même, mais aussi l'herbe, les arbres, les constructions, etc..., on appelle ce phénomène le dépôt humide qui est très difficile à estimer quantitativement.

Cependant, les polluants sous forme gazeuse ou de petites particules peuvent aussi être transportés au niveau du sol et être absorbés ou adsorbés par les matériaux sans avoir été au préalable dissous par des gouttes d'eau de l'atmosphère, c'est ce qu'on appelle le dépôt sec.

On peut toutefois noter que la surface elle-même peut être sèche ou mouillée : le terme de dépôt sec se rapporte seulement au mécanisme, au mode de transport à la surface, et non à la nature même de la surface.

Le dépôt sec peut donc aussi être un important mécanisme pour la disparition des polluants de l'atmosphère en l'absence de précipitation (le dépôt humide est alors négligeable).

Il est généralement caractérisé par la vitesse de dépôt V_d , qui est définie comme le flux descendant (F) des espèces S à la surface divisé par la concentration de S à une hauteur de référence h :

$$V_d = \frac{F}{[S]}$$

La vitesse de dépôt varie donc selon les différents types de terrain et de végétation et dépend de la hauteur à laquelle la concentration a été mesurée. Ce processus dépend aussi des conditions météorologiques et de la structure thermique verticale de l'atmosphère.

Examinons les différentes valeurs trouvées dans la littérature.

Huebert et Coll (30) ont mesuré le flux descendant sec de l'acide nitrique gazeux sur l'herbe d'une pâture près de Champaign dans l'Illinois en Juin 1982. La valeur moyenne journalière de Vd (vitesse de dépôt) était de $2,5 \pm 0,9$ cm/s pour une gamme comprise entre 1,0 et 4,7 cm/s, ce qui est important et démontre bien la haute capacité à être absorbée de HNO_3 gazeux.

Voici le profil journalier moyen observé lors de cette étude :

Heure	Vd cm/s
8 H 00	2,0
9 H 00	2,2
10 H 00	2,8
11 H 00	2,8
12 H 00	3,1
13 H 00	3,0
14 H 00	2,6
15 H 00	2,5
16 H 00	2,2
17 H 00	1,9

Ces résultats montrent que la plus grande vitesse de dépôt est observée vers midi (valeurs expérimentales).

Ceci est en accord avec ce que l'on trouve dans l'étude de Dodge (31) : les vitesses de dépôt sont présumées atteindre un pic à midi puis décroître vers des valeurs minimums (amplitudes résumées dans le tableau ci-dessous) au coucher du soleil :

O_3	0,3 - 0,8
H_2O_2	1,6 - 2,0
NO_2	0,2 - 0,6
HNO_3	2,6 - 3,5
P.A.N.	0,2 - 0,6

On peut aussi comparer les valeurs de dépôt de l'acide nitrique avec celles d'autres polluants. C'est lui qui semble être le composé participant le plus à ce processus.

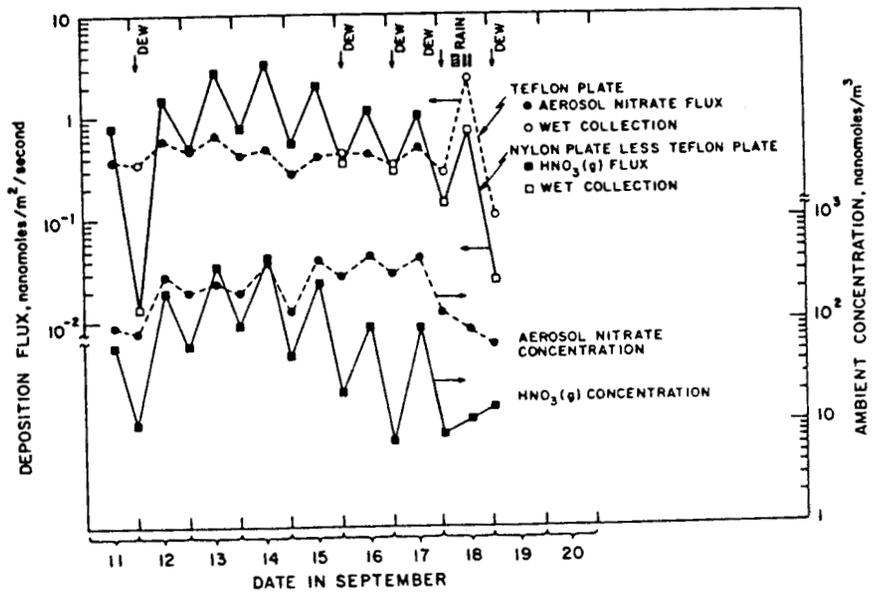


Figure 27 : Flux de dépôt sec et concentrations de HNO_3 et des aérosols de nitrates à Claremont, Californie, septembre 1985

Enfin, lors de l'intercomparaison de 1985 à Claremont (Californie) le dépôt sec a aussi été étudié (32) : HNO_3 (g) semble contribuer de façon plus importante que les aérosols au dépôt des nitrates totaux pendant cette expérience. Le maximum de dépôt de l'acide nitrique se situe à la mi-journée tout comme la concentration maximale de l'acide nitrique en phase gazeuse (figure 27). La vitesse de dépôt moyenne au cours de cette expérience est de l'ordre de 1,3 cm/s.

De plus, les auteurs précisent que 71 % de HNO_3 de l'atmosphère est détruit par dépôt sec.

Afin d'obtenir des données d'entrée correctes, nous avons tenu compte de ces valeurs de vitesse de dépôt pour nos simulations. Nous entrons ces données grâce à l'option DEPOSITION prévue par notre modèle et qui demande les vitesses de dépôt horaires en cm/s des espèces d'intérêt tout au long de la journée.

En résumé, l'acide nitrique et le P.A.N. ont un comportement diurne identique à tout oxydant photochimique tel que l'ozone à savoir qu'on trouve de faibles concentrations tôt le matin puis il y a formation jusqu'à la mi-journée où ils atteignent un maximum pour ensuite disparaître jusqu'à des concentrations quasi-nulles la nuit.

Pour les nitrates particulaires fins (essentiellement NH_4NO_3), on peut observer le même profil avec un léger décalage par rapport à HNO_3 .

En revanche, l'acide nitreux se démarque des autres composés par son comportement : la majeure partie d' HNO_2 se forme la nuit pour atteindre un maximum avant le lever du soleil, puis il disparaît très rapidement dès le lever du jour, probablement par photolyse, puis sa concentration est quasi-nulle tout au long de la journée.

Enfin, on a vu que le dépôt sec pouvait être une voie importante de disparition de ce type de polluants notamment pour l'acide nitrique.

Ce sont ces comportements que l'on devra retrouver par simulation.

4 - SIMULATION

Dans ce paragraphe il est question, dans un premier temps, de tester si avec les modèles actuels on retrouve les caractéristiques de comportement relevées dans la littérature. Sinon, dans un deuxième temps, il nous faudra améliorer ces mécanismes existants par l'apport de nouvelles réactions ou de nouvelles options.

41 - Simulation avec les mécanismes actuels

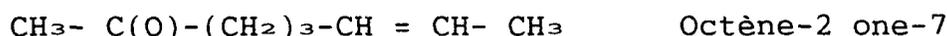
Pour cette étude, nous utilisons plus particulièrement les mécanismes dits du Carbon-Bond. Le plus récent (2), le CB IV, contient 34 espèces chimiques et 82 réactions chimiques dont 11 réactions photolytiques. Le CB III (34) est moins complet (75 réactions), (Annexe III et IV).

Dans ce mécanisme, les hydrocarbures sont répartis en 7 familles de réactivité selon le type de liaisons existantes : paraffines (PAR), éthylène (ETH), oléfines (OLE), aromatiques (ARO), carbonyles (CARB) ou formaldéhyde (HCHO), dircarbonyles (DCRB) ou acétaldéhyde (ALD₂), et des espèces non-réactives (NR).

La version 4 contient 9 espèces organiques primaires : PAR, ETH, OLE, FORM, ALD₂, NR, les aromatiques sont subdivisés : TOL (toluènes) et XYL (xylènes) et il tient compte également de l'isoprène (ISOP).

L'introduction de la concentration des 300 composés différents ainsi que la répartition de chaque composé dans les différentes familles (en %) est effectuée grâce à un logiciel de saisie de données.

Par exemple, un composé de formule développée tel que :



possède : 5/8ème des carbones dans la famille PAR (soit 62,5 %)
2/8ème des carbones dans la famille OLE (soit 25,0 %)
1/8ème des carbones dans la famille CARB (soit 12,5 %)

Tout ce travail ainsi que les données d'entrée initiales ont été tirés d'un travail de thèse déjà effectué au laboratoire (35) qui a consisté en partie en l'exploitation de mesures acquises sur le terrain lors d'une campagne de mesure effectuée dans la Région Vosges-Alsace en Septembre 1986 dans le but de fournir des données d'entrée réalistes au modèle que nous possédons.

Nous avons donc repris ces données d'entrée pour faire nos premières simulations. Voici, à titre d'exemple, celles du 21 Septembre 1986 ainsi que les résultats de simulation quand on utilise les mécanismes CB III et CB IV d'origine qui sont représentés sur les figures 28 et 29 respectivement :

Simulation de la journée du 21 Septembre 1986

Pour ce jour, nous avons eu un cas de stagnation quasi-parfaite, c'est-à-dire que la colonne d'air considérée est restée bloquée sur la ville toute la journée.

Les données d'entrée sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,790, rappelons que c'est à cause de la présence de nuages (pour les autres réactions photolytiques, nous tenons compte du facteur β).

. Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H en m	50	100	180	300	365	480	715	715	715	715

Après 18 H 00, on la suppose constante à 715 m jusque 24 H 00.

. Emissions : (calquées sur le profil automobile)

Heure légale	9	10	11	12	13
HC kg/km^2	8,344	7,231	6,814	8,692	9,386
NO_x kg/km^2	7,887	6,835	6,441	8,215	8,872

Heure légale	14	15	16	17	18
HC kg/km^2	8,901	9,318	9,607	10,778	11,75
NO_x kg/km^2	8,413	8,807	9,069	10,188	11,10

Heure légale	19	20	21	22	23	24
HC kg/km ²	10,986	7,092	4,241	2,155	1,321	1,112
NO _x kg/km ²	10,384	6,703	4,008	2,037	1,248	1,031

. Concentrations initiales mesurées à 9 H 00 : O₃ = 0,01 ppm;
NO_x = 0,057 ppm; COV = 0,73 ppm; P.A.N. = 4,1 10⁻⁴ ppm.

Pour les concentrations en altitude, celles qui sont obtenues par la valeur moyenne du réseau ASPA la veille sont : O₃ = 0,021 ppm; NO_x = 0,112 ppm et COV = 0,38 ppmC. Pour le jour en question, il n'y a pour NO_x qu'une valeur disponible au Donon : 8 ppb.

. Répartition des COV :

La répartition calculée par méthode informatisée correspond aux valeurs suivantes :

. Mécanisme CB III :

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD ₂	NR	HCHO
Réactivité	0,480	0,052	0,021	0,323	0,000	0,105	0,021

. Mécanisme CB IV :

Famille	ETH	OLE	ALD ₂	FORM	TOL
Réactivité	0,052	0,0210	0,000	0,019	0,108

Famille	XYL	PAR	ISOP	NR
Réactivité	0,215	0,480	0,000	0,105

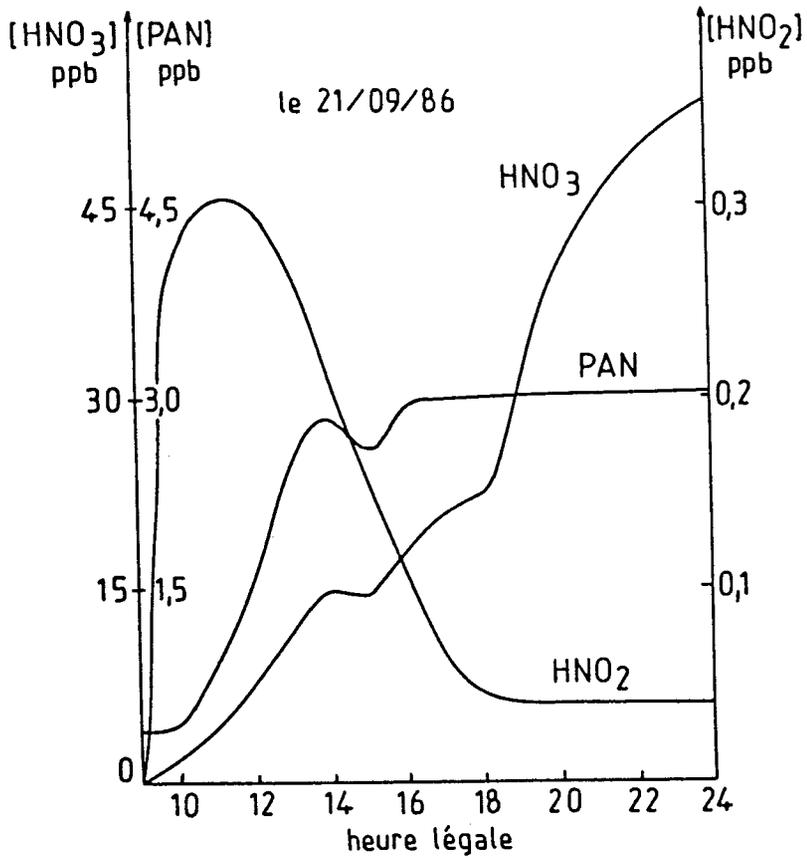


Figure 28 : Variation diurne des concentrations de PAN, HNO₃ et HNO₂ calculées avec le mécanisme CB III

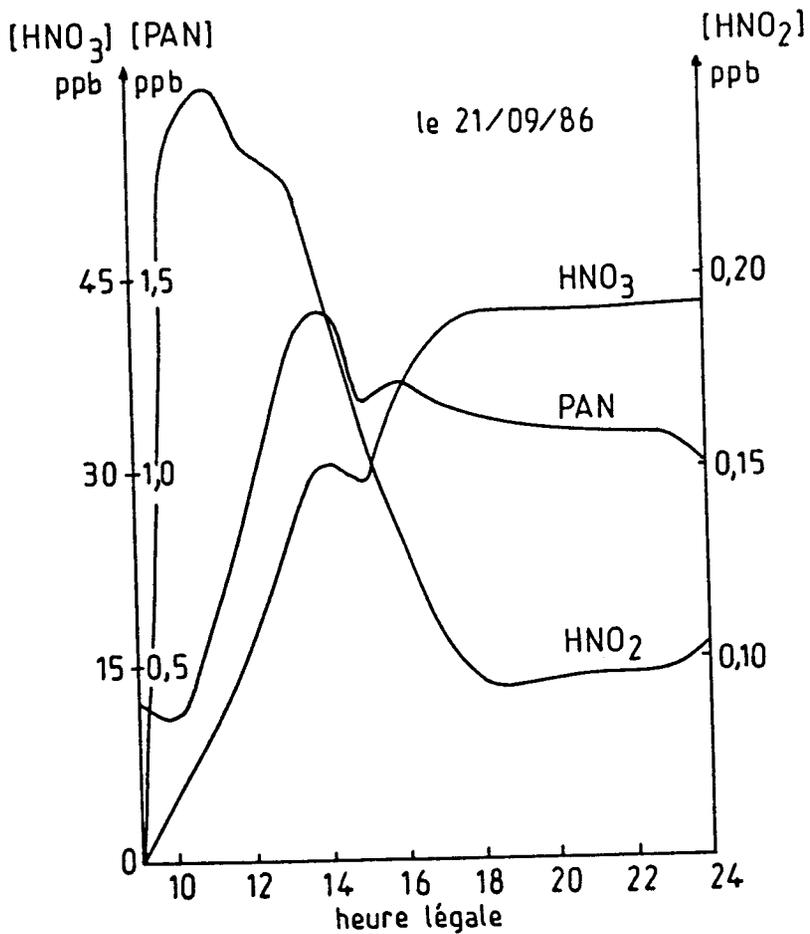


Figure 29 : Variation diurne des concentrations de PAN, HNO₃ et HNO₂ calculées avec le mécanisme CB IV

Un fichier de données d'entrée est présenté en Annexe V par exemple pour le mécanisme CB IV.

Les résultats obtenus par simulation avec les mécanismes d'origine sont de façon générale (effectuée sur plusieurs jours) les suivants :

- Pour HNO_3 :

. Avec le mécanisme CB IV :

Formation jusqu'à 18 H 00, puis stagnation, pas de baisse pendant la nuit.

. Avec le mécanisme CB III :

La concentration augmente de 9 à 24 H 00.

- Pour HNO_2 :

. Avec les mécanismes CB III et CB IV :

La concentration croît jusqu'à 11 H 00, puis chute et atteint des niveaux très faibles et constants vers 18 H 00.

- Pour le P.A.N. :

. Avec le mécanisme CB IV :

Formation de 9 à 17 H 00, puis légère baisse après.

. Avec le mécanisme CB III :

Même comportement mais la chute de concentration après 17 H 00 est encore moins marquée.

Donc, comme on peut le voir, ces mécanismes ne suffisent pas pour faire "coller" la simulation à la réalité, aux profils journaliers déterminés sur le terrain par d'autres équipes, et notamment pour reproduire la formation nocturne de l'acide nitreux observée pendant la nuit. Pour les autres corps comme HNO_3 et le P.A.N., à l'inverse nous ne pouvons simuler leur disparition pendant la nuit.

Lors de ces premiers essais, certains paramètres sont donnés par défaut : les concentrations initiales des composés qui nous intéressent sont nulles, la température est gardée constante et proche de l'ambiant, enfin l'option DEPOSITION n'a pas été utilisée. Ceci constitue nos essais de référence.

Nos premières intentions ont donc été de jouer sur ces paramètres :

Essais :

- Données d'entrée déjà citées (essai référence : REF)
- Concentration initiale non nulle pour HNO₃ et HNO₂ (option INIT) valeurs réalistes relevées dans la littérature.

	HNO ₃	HNO ₂
INIT	2,5 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴
INIT'	10 10 ⁻³	6 10 ⁻⁴

- Profil de température moyen (option TEMP)

Heure légale	9	10	11	12	13
Température °C	8,3	9,9	11,6	13,5	16

Heure légale	14	15	16	17	18
Température °C	18	20,6	22,2	20,5	17,5

Heure légale	19	20	21	22	23	24
Température °C	16	11,2	9	8	7	5

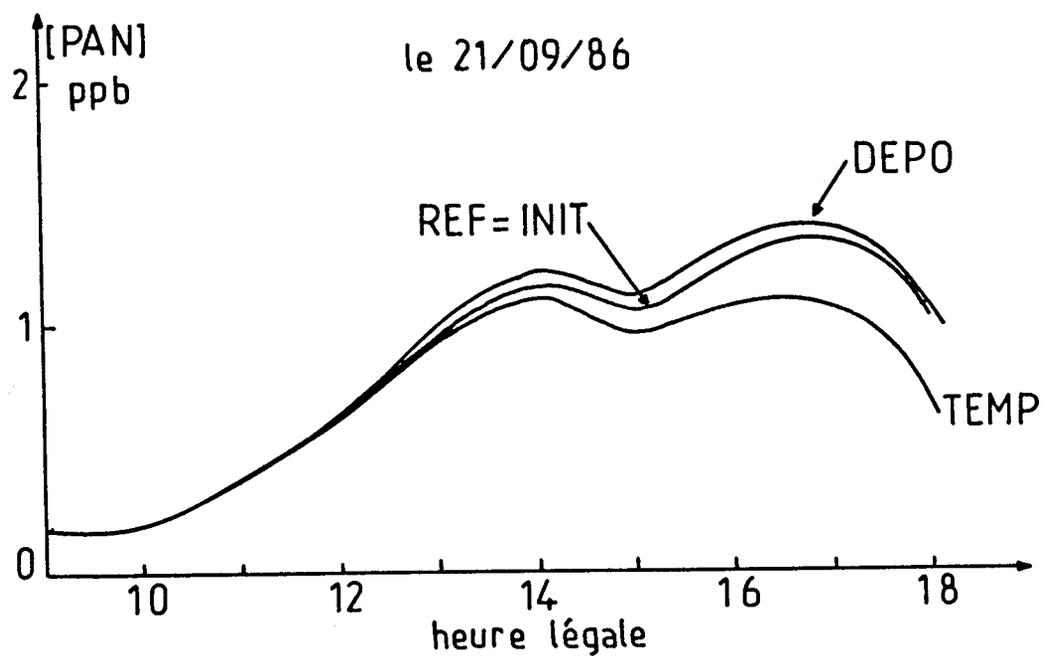


Figure 30 : Variation diurne de la concentration de *PAN* calculée avec le mécanisme CB IV et différentes options

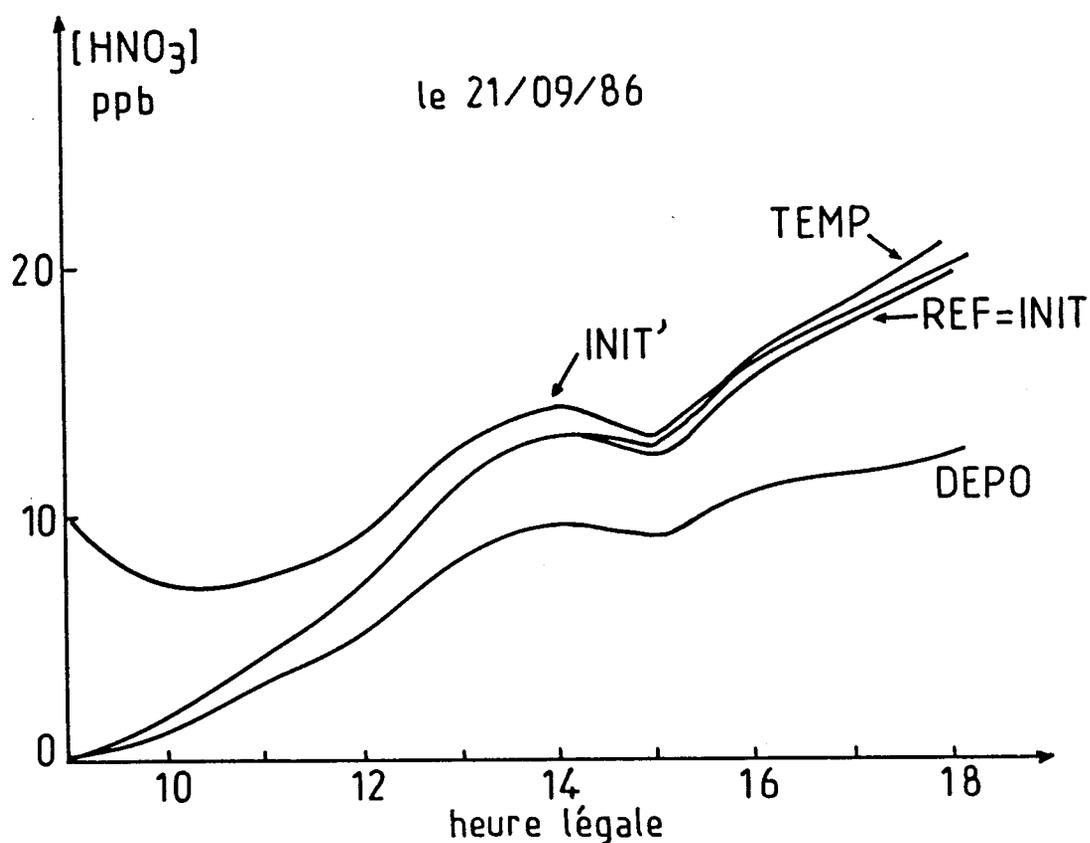


Figure 31 : Variation diurne de la concentration de *HNO₃* calculée avec le mécanisme CB IV et différentes options

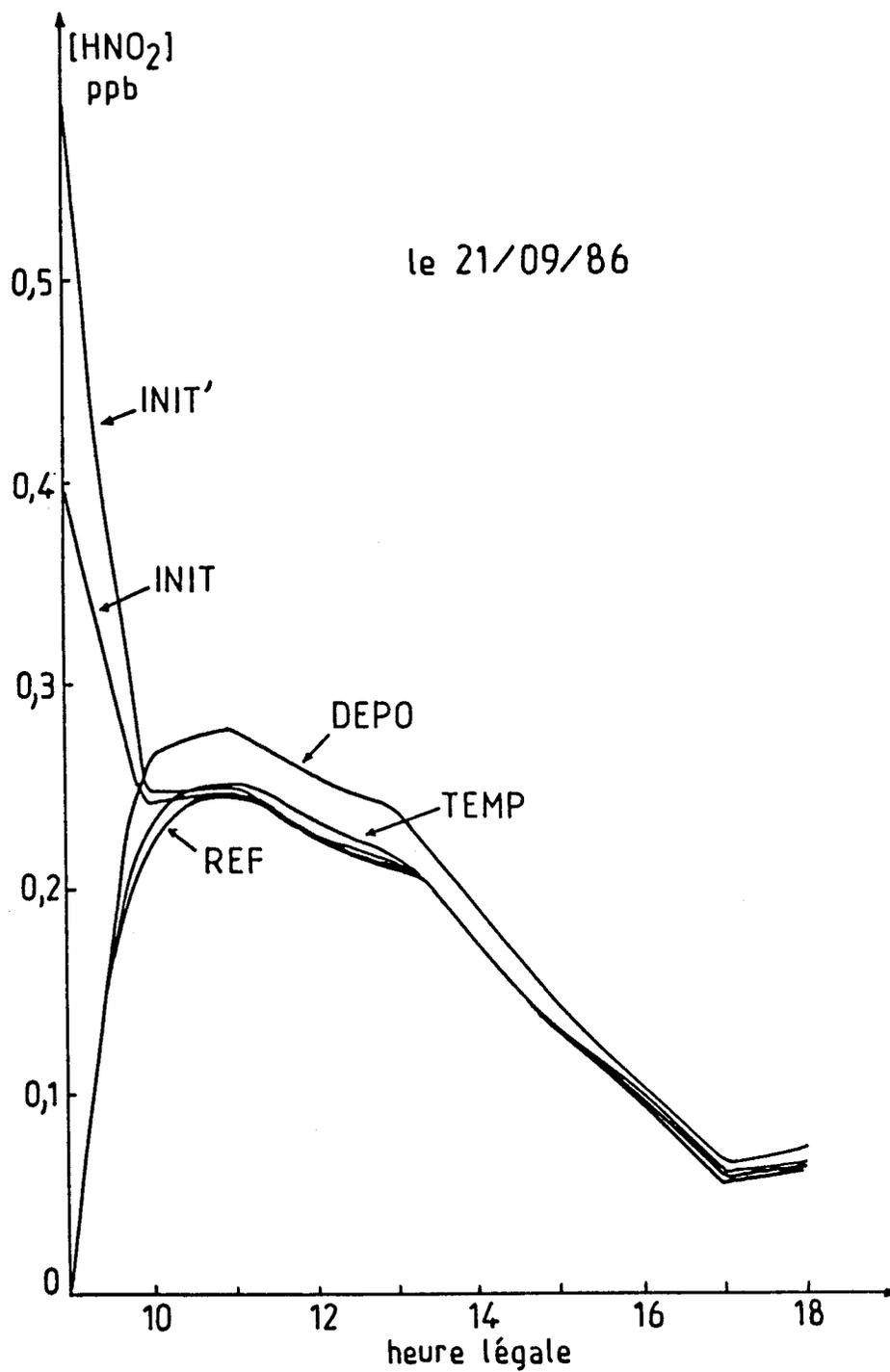


Figure 32 : Variation diurne de la concentration de HNO_2 calculée avec le mécanisme CB IV et différentes options

- Valeurs moyennes de vitesse de dépôt sec (option DEPO)

- . Ozone : 0,8 cm/s
- . NO₂ : 0,6 cm/s
- . HNO₃ : 2,0 cm/s
- . P.A.N. : 0,3 cm/s

Cela améliore sensiblement le comportement des polluants étudiés et cela plus ou moins selon les composés. Examinons par exemple les résultats obtenus avec le mécanisme CB IV et les données d'entrée du 21 Septembre 1986. Nous avons fait varier la température ambiante tout au long de la journée selon une courbe moyenne obtenue à partir de mesures sur le terrain sur plusieurs jours lors de la campagne (de 7 à 23°C).

Ce facteur influence plus particulièrement l'évolution de la concentration du P.A.N. (figure 30). Celle-ci semble diminuer plus vite après la mi-journée (décomposition).

Nous avons également entré des valeurs de vitesse de dépôt sec grâce à l'option DEPOSITION du modèle. Comme on pouvait s'y attendre, c'est la courbe de l'acide nitrique qui est la plus perturbée (figure 31). Sa concentration est plus faible en fin de journée.

Enfin, le fait d'introduire une valeur initiale non nulle pour HNO₂ modifie considérablement son comportement (figure 32) et cela notamment dans les premières heures de la matinée. Le comportement observé dans le cas d'une simulation avec une concentration initiale nulle en HNO₂ (essai REF) a déjà été décrit.

Quand on entre, par exemple, une concentration initiale de 0,4 ou 0,6 ppb, on observe alors une baisse tout au long de la journée (dégradation d'HNO₂ par photolyse ?).

Ces points sont donc à prendre en compte pour améliorer nos simulations mais restent insuffisants pour reproduire correctement les données de la littérature.

Les simulations sur 2 jours s'éloignent encore plus de la réalité comme on peut le voir sur les 2 exemples avec ou sans émissions, le 2ème jour (après le 21 Septembre 1986) présentés figures 33 et 34.

- Données d'entrée(simulations sur 2 jours) :

- . Celles du 21 plus celles d'un jour 22 fictif :

Jour 22 fictif : les données d'entrée à t = 0 sont les valeurs simulées du 21 à 24 H 00.

Le profil est le suivant :

Heure	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Temp. °C	5	5	5	5	5,5	5,5	6	6,5	7

Puis, de 9 à 24 H 00, on reprend le même profil de température que pour le 21.

2 profils d'émission ont été proposés :

- 2ème jour sans émissions
- 2ème jour de stagnation en ville :

	0	1	2	3	4	5	6	7	8
HC Kg/m ²	1,112	0,487	0,278	0,139	0,139	0,834	0,765	1,947	1,840
NO _x Kg/m ²	1,031	0,460	0,263	0,131	0,131	0,789	0,723	6,954	6,573

Puis, de 9 à 24 H 00, on reprend les mêmes valeurs que pour le 21.

La hauteur de mélange est supposée constante à 50 m, de 0 à 9 H 00 puis on reprend les valeurs du jour précédent de 9 à 24 H 00.

Dans le premier cas, il a été entré un profil d'émission typique d'une ville pour le premier et le second jour (stagnation de la masse d'air sur la ville) (figure 33).

La concentration des polluants croît de façon générale dans la journée, stagne la nuit, puis réaugmente dans la 2ème journée de façon spectaculaire.

Dans le 2ème cas, on a entré les émissions typiques d'une ville le premier jour, mais le deuxième jour, les émissions sont nulles (cas d'une masse d'air qui part d'une zone polluée vers une zone propre) (figure 34). Bien entendu, le comportement

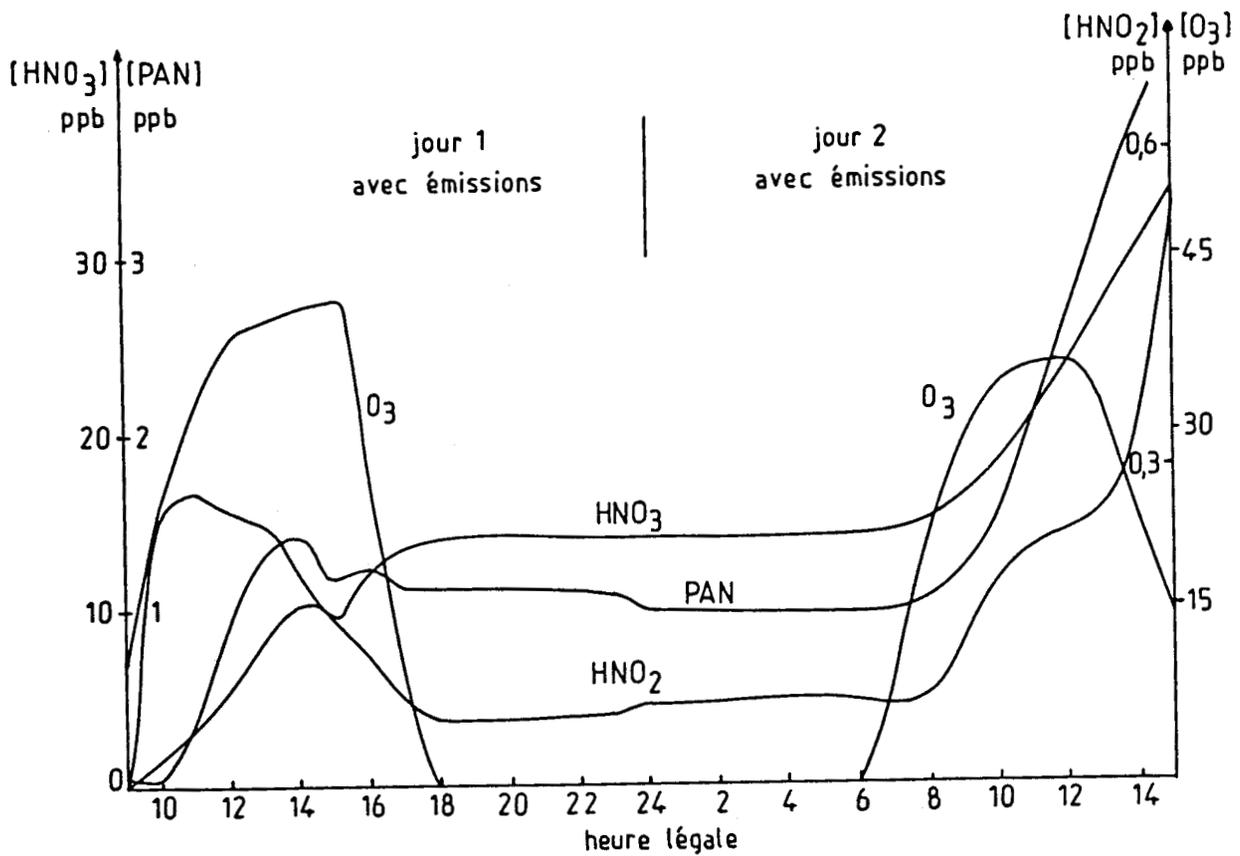


Figure 33 : Simulation sur deux jours (cas où la masse d'air stagne sur une ville)

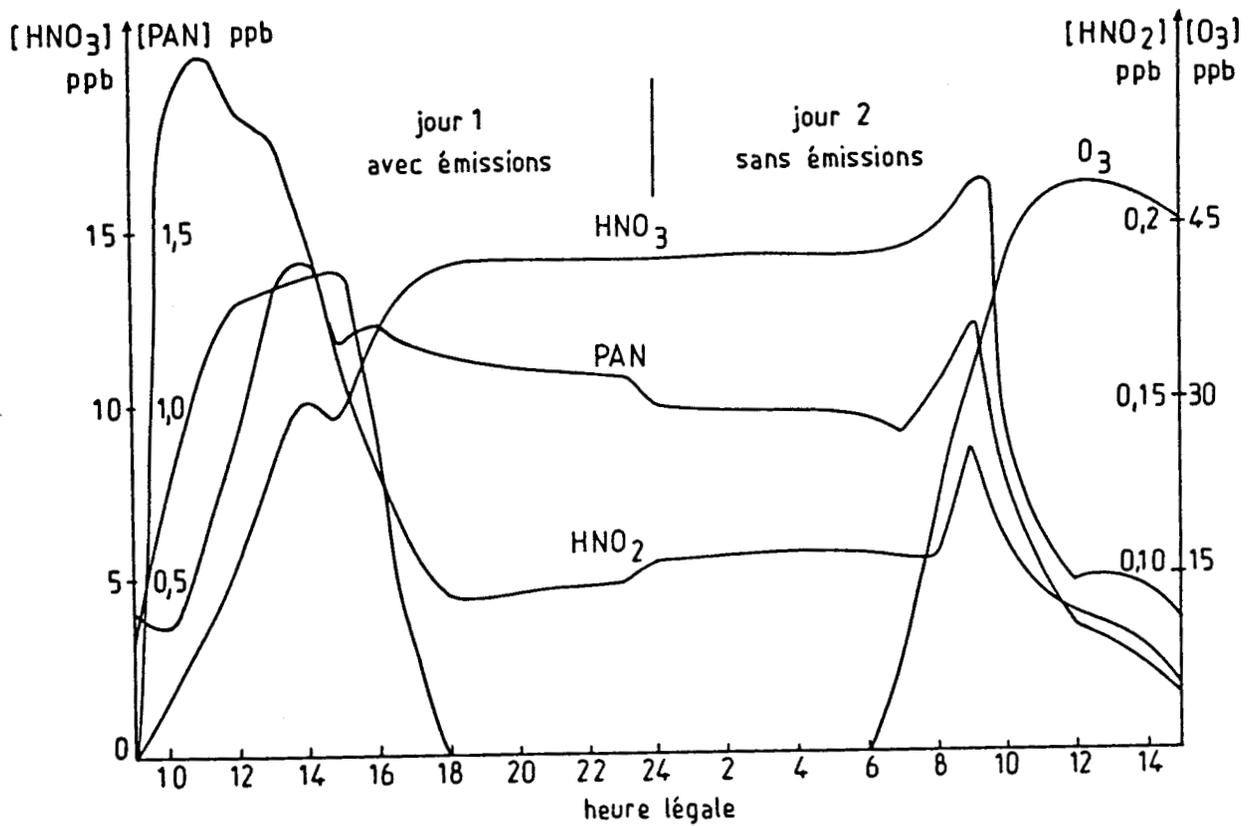


Figure 34 : Simulation sur deux jours (cas où la masse d'air se situe sur une ville le premier jour et se déplace en zone non polluée le deuxième)

des polluants le premier jour reste identique au cas précédent, il y a également stagnation la nuit mais par contre le deuxième jour toutes les concentrations chutent (plus d'apport de polluants primaires, précurseurs, et la pollution photochimique ne peut se développer).

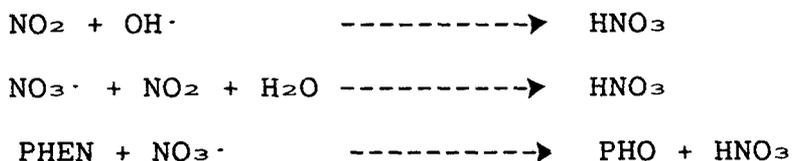
Remarquons que dans les 2 cas, l'évolution de la concentration de l'ozone semble bien être reproduite.

Enfin, cet essai nous a permis de déceler une faiblesse notable de notre mécanisme pour expliciter la chimie de nuit. En effet, dans les 2 cas, la nuit, pour les corps qui nous intéressent seuls des paliers sont obtenus par simulation.

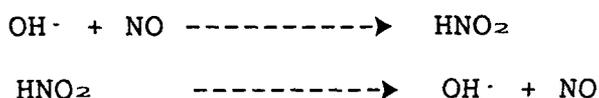
Une étape doit donc être franchie : il apparaît clairement qu'il faut désormais modifier le mécanisme chimique même afin d'arriver à nos fins.

En effet, quand on compulse ces mécanismes, il nous apparaissent bien succincts (cf annexe) quant aux réactions faisant intervenir les corps qui nous intéressent :

Le CB III ne fait intervenir que des réactions de formation par HNO_3 :



et aucune réaction de disparition. Ceci explique en partie le fait qu'il n'y ai pas de baisse de concentration en fin de journée. Pour HNO_2 , seules deux réactions sont utilisées par le mécanisme :

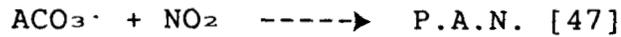


De plus, il ne s'agit là que de réactions photolytiques alors que la littérature mentionne la participation de réactions hétérogènes dans la formation d' HNO_2 pendant la nuit.

Par rapport au CB III, il a été rajouté au CB IV une voie de disparition d' HNO_3 : $\text{OH}\cdot + \text{HNO}_3 \text{ ----}\rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$, ce qui semble ralentir sa formation en fin de journée mais toujours de manière insuffisante. Pour HNO_2 le CB IV est également plus complet mais il reste insuffisant pour expliquer sa formation pendant la nuit.

Rappelons également que pour le P.A.N., seules deux réactions interviennent et ce dans les 2 mécanismes :

La réaction de formation :



et la décomposition thermique :



dans le CB IV la réaction [47] est donnée aussi comme une fonction de la température $K = 1,2 \cdot 10^{+4} \exp(5500/T) \text{ ppm}^{-1}$ mais pas dans le CB III ceci explique peut être en partie les différences de comportement entre les 2 mécanismes.

Il a donc été décidé de rajouter des réactions faisant intervenir HNO_2 et HNO_3 trouvées dans la littérature (dans d'autres mécanismes) au mécanisme CB IV et de voir quelles sont celles qui améliorent nos simulations dans le sens souhaité.

Il sera également tenu compte du processus physique de dépôt sec.

Enfin, ces améliorations devront être testées avec différents scénarios pour en vérifier leur validation (simulation pour les différents jours de la campagne avec des concentrations initiales en NO_x et HC différentes).

Les résultats vont être énumérés dans le paragraphe suivant :

42 - Améliorations apportées

Les évolutions moyennes de la vitesse de dépôt au cours de la journée pour les corps tels que HNO_3 et le P.A.N. que nous avons injectées au modèle ont été inspirés de la littérature (30,31,32,36). Elles sont représentées par les courbes des figures 35 et 36. Sur ces mêmes courbes, sont représentées l'évolution des concentrations au cours de la journée avec ou sans l'option DEPO. On peut d'ores et déjà remarquer que cette option permet d'amorcer la chute des concentrations après 17 H 00. Ce phénomène est plus marqué pour l'acide nitrique que pour le P.A.N. . Ceci semble correspondre avec ce qui était prévu puisque sa vitesse de dépôt est supérieure à celle du P.A.N. .

L'ajout au mécanisme de la réaction suivante :



produit le même effet (figure 37), à savoir une baisse de la concentration de HNO_3 en fin de journée, mais n'influe pas sur celle de HNO_2 .

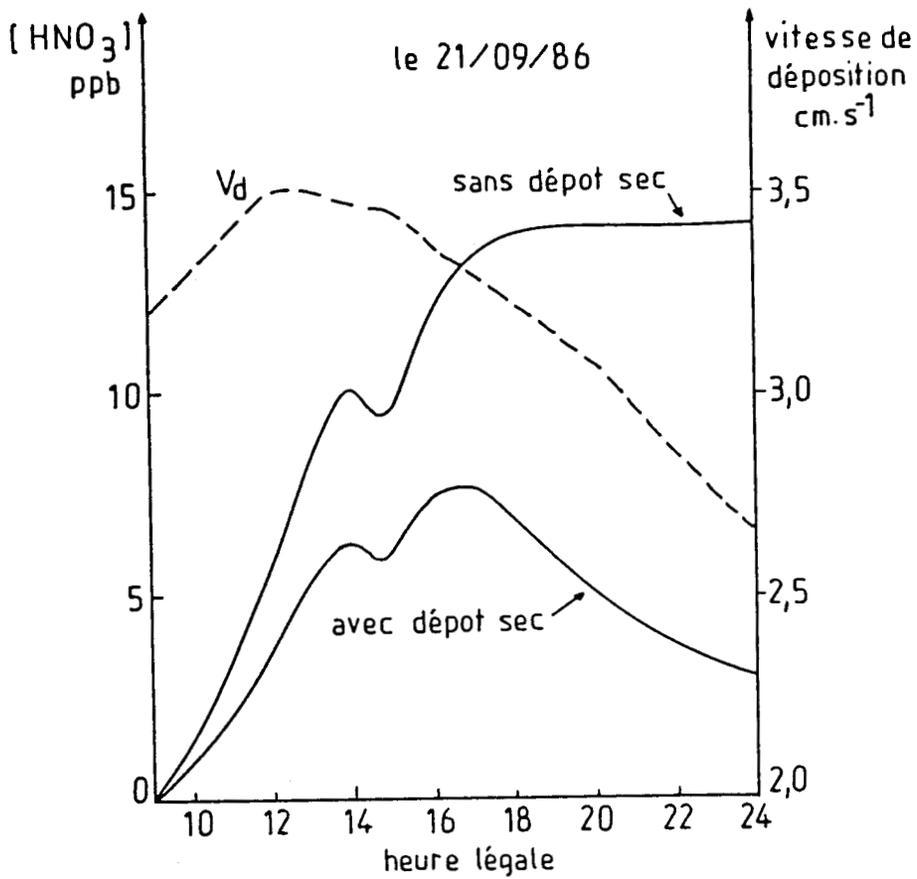


Figure 35 : Variation diurne de la concentration de HNO_3 calculée avec ou sans l'option DEPOSITION

----- évolution de la vitesse de dépôt au cours de la journée

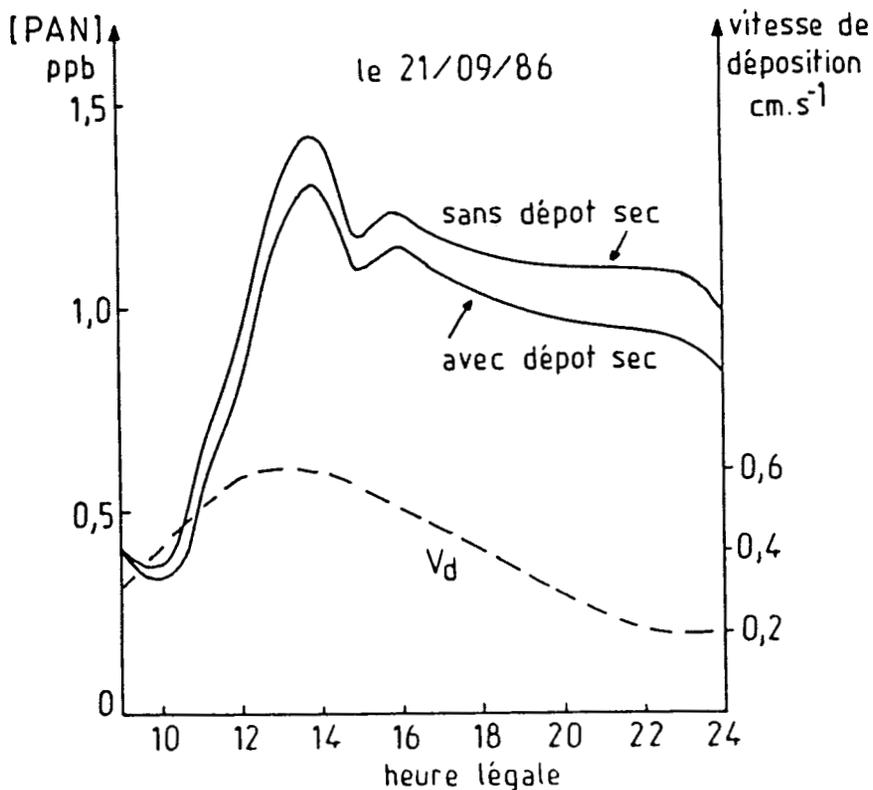


Figure 36 : Variation diurne de la concentration de PAN calculée avec ou sans l'option DEPOSITION

----- évolution de la vitesse de dépôt au cours de la journée

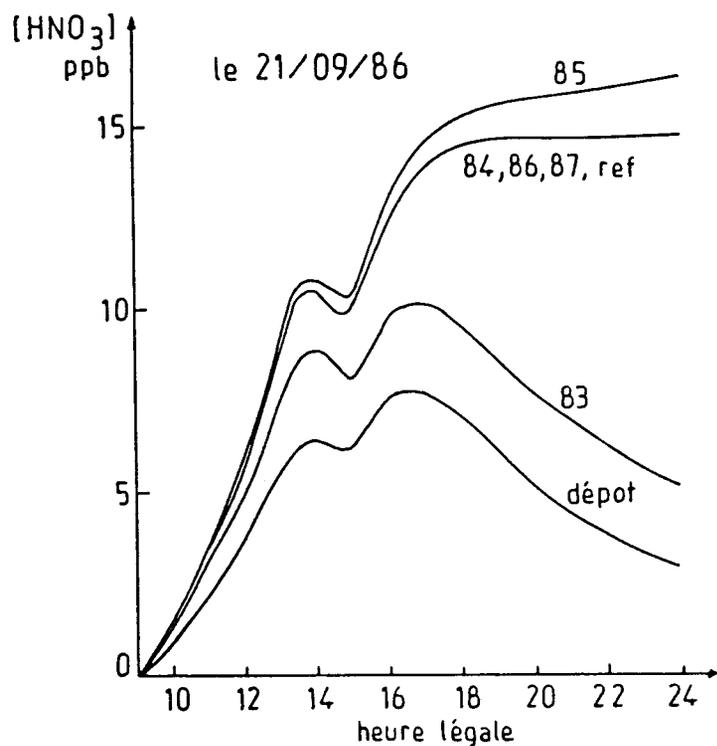


Figure 37 : Simulation avec le mécanisme CB IV auquel on a ajouté des réactions (effets sur HNO_3)

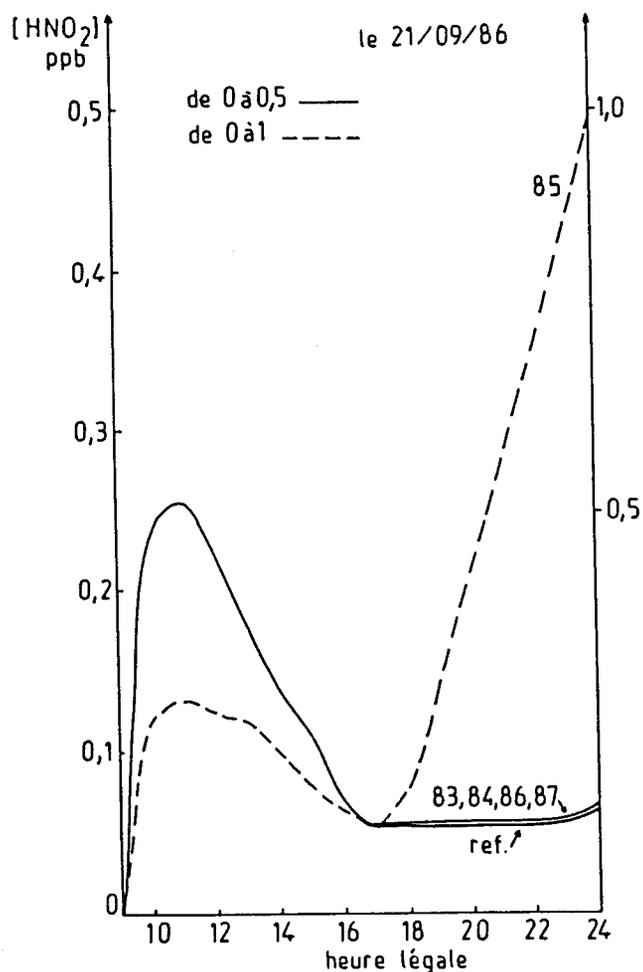
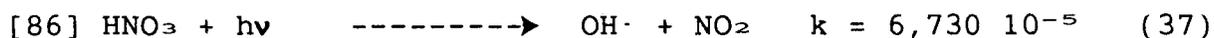


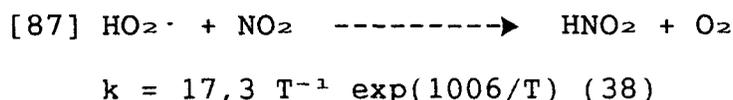
Figure 38 : Simulation avec le mécanisme CB IV auquel on a ajouté des réactions (effets sur HNO_2)

En revanche, si on ajoute (une à la fois) les réactions suivantes, faisant pourtant intervenir HNO_3 :

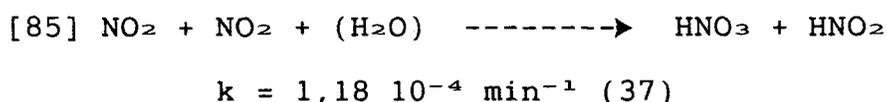


Les effets sont négligeables (figures 37 et 38) tant sur les concentrations d' HNO_3 que sur celles d' HNO_2 .

Ceci est valable aussi pour la réaction concernant plutôt HNO_2 :



Par contre, le fait d'ajouter la réaction :



apporte beaucoup sur le comportement d' HNO_2 après 17 H 00.

Les concentrations d' HNO_3 sont légèrement augmentées par rapport à l'essai de référence.

Cette réaction semble contribuer à la formation d' HNO_2 en fin de journée.

Toutes ces observations sont résumées dans le tableau I

Pour la suite de nos travaux, nous n'avons gardé que les réactions ayant des effets notables en plus du mécanisme d'origine.

Voici, par exemple, avec les données du 21 (données d'ailleurs utilisées pour toutes les études précédentes), la variation de concentration du P.A.N., HNO_3 et HNO_2 sur 2 jours (figure 39). On peut alors observer des profils obtenus par simulation qui se rapprochent considérablement des données de la littérature.

Réactions ou Processus rajoutés	effet sur PAN	effet sur HNO_3	effet sur HNO_2	effet global
dépot Sec HNO_3		Pic vers 17H00 puis sa concentration décroit		important pour HNO_3
dépot Sec PAN	sa concentration décroit après 14H00			important pour PAN
83 $HNO_3 \rightarrow$ nitrates		Pic vers 17H00 puis sa concentration décroit		important pour HNO_3
84 $NO_3 + HO_2 \rightarrow HNO_3$				négligeable
85 $NO_2 + NO_2 + (H_2O) \rightarrow HNO_3 + HNO_2$		Sa concentration croit légèrement	Sa concentration croit de 17H00 à 24H00	important pour HNO_2 et HNO_3
86 $HNO_3 + R\nu \rightarrow OH. + NO_2$				négligeable
87 $HO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_2 + O_2$				négligeable

Tableau I :

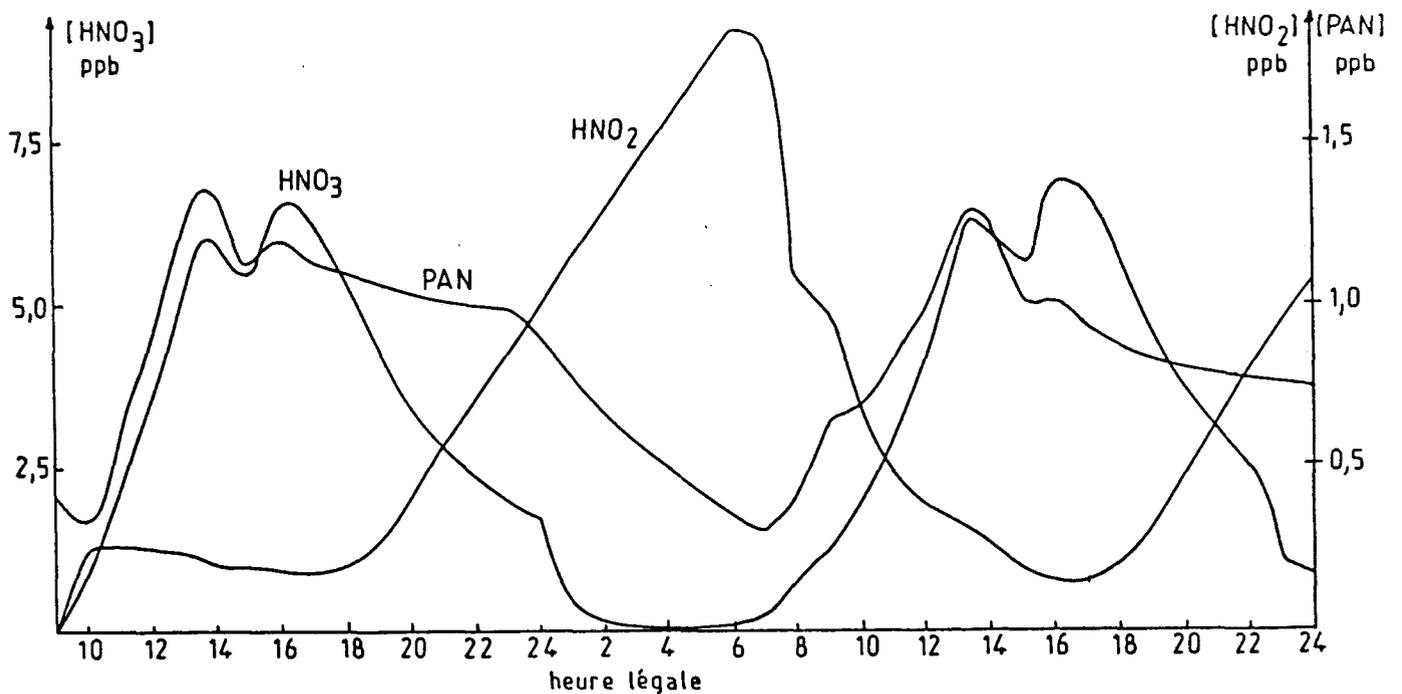
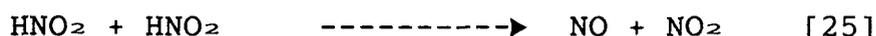
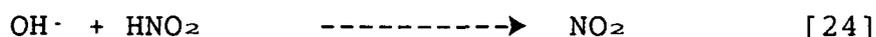
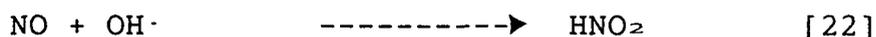


Figure 39 : Simulation sur deux jours avec le mécanisme CB IV modifié

Revenons sur l'importance de la réaction [85] : sur la figure 40, on a représenté le profil de la concentration d' HNO_2 sur 2 jours avec le mécanisme CB IV d'origine, avec cette réaction seulement en plus, ainsi que les contributions des réactions faisant intervenir HNO_2 .



d'après $v = \Sigma v_f - \Sigma v_d$

$$= v_{21} + v_{22} + v_{85} - v_{23} - v_{24} - v_{25}$$

où chaque vitesse instantanée et pour chaque réaction sont indiquées sur les listings résultats, on peut expliciter ce qui se passe :

v_{21} , v_{24} et v_{25} sont négligeables par rapport aux autres ($< 10^{-9} \text{ min}^{-1}$). Leurs effets sur la concentration d' HNO_2 ne sont donc pas notables.

Le jour, ce sont v_{22} et v_{23} qui sont les plus grandes (de l'ordre de 10^{-5} min^{-1}) avec cependant initialement toujours un avantage de v_{23} ce qui explique la disparition (photolytique) d' HNO_2 dans la matinée.

Dès le lever du soleil, v_{85} n'est que de l'ordre de 10^{-6} min^{-1} et son effet est très peu ressenti. Après 12 H 00, les vitesses de réactions photolytiques baissent pour devenir nulle au coucher du soleil.

Par contre v_{85} , toujours de l'ordre de 10^{-6} min^{-1} , entre en jeu et pendant la nuit devient prédominant, il y a alors formation d' HNO_2 .

En procédant différemment on arrive aux mêmes conclusions :

Sur la figure 41, on a représenté la simulation avec le CB IV tel que plus la réaction [85], qui est désormais notre référence (formation de HNO_2 jusqu'au lever du jour puis disparition par photolyse dès le lever du soleil) entre 0 et 15 heures.

Quant on supprime seulement la réaction [85], on élimine alors la formation nocturne d'HNO₂.

Quant on supprime la réaction [23] uniquement, la concentration d'HNO₂ ne cesse d'augmenter, c'est elle qui est responsable de la disparition au lever du soleil (par photolyse).

Quant on supprime en plus la réaction [22] (formation grâce à OH· + NO -----> HNO₂) : la concentration chute. Il ne reste alors que la réaction [85]. La courbe semble alors corrélée à celle de NO₂ ce qui confirme cette voie de formation :



Si on ne garde que les réactions [85] et [23], l'évolution d'HNO₂ est la suivante : formation jusque 6 Heures suivant la réaction [85] puis disparition par voie photolytique [23] dès le lever du soleil.

La contribution partielle des diverses réactions à des moments bien définis de la journée semble parfaitement expliquer le profil de concentration d'HNO₂.

Ces résultats devront être confirmés par la suite dans d'autres scénarios, c'est-à-dire pour des journées différentes (par exemple le 14 et le 20).

Simulation de la journée du 14 Septembre 1986

La trajectoire déterminée est longue d'environ 60 km du Sud au Nord (de Strasbourg jusqu'à la frontière Allemande). Les données d'entrée sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO₂ a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,779.

. Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15
H en m	100	200	250	250	360	460	570

Après 15 H 00, on la suppose constante à 570 m jusque 24 H 00.

. Emissions :

Heure légale	9	10	11	12	13	14
HC kg/km ²	9,355	6,36	0,6766	0,8279	0,4232	0,3253
NO _x kg/km ²	8,8393	6,0108	0,6395	0,7816	0,3999	0,3074

Pour les concentrations en altitude il n'y a aucune valeur déduite de la veille pour les hydrocarbures et pas non plus de valeur au Donon pour ces mêmes corps et nous avons donc essayé successivement les valeurs : 0,2 puis 0,1 et enfin 0,05 ppmC, c'est la valeur de 0,05 ppmC qui donne les meilleurs résultats et que nous avons donc adopté. Les concentrations d'ozone et de NO_x déduites de la valeur de la veille moyennée sur le réseau ASPA sont respectivement de 0,0195 et 0,106 ppm.

Les concentrations initiales à 9 H 00 sont : O₃ = 0,018 ppm; NO_x = 0,026 ppm, COV = 0,405 ppmC et P.A.N. = 2,5 10⁻⁴ ppm.

Les hydrocarbures ont été répartis dans les différentes familles du CB III et CB IV de la façon suivante :

. Mécanisme CB III :

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD ₂	NR	HCHO
Réactivité	0,4392	0,0303	0,0201	0,4403	0,00	0,0469	0,0232

. Mécanisme CB IV :

Famille	ETH	OLE	ALD ₂	FORM	TOL
Réactivité	0,030	0,020	0,00	0,023	0,220

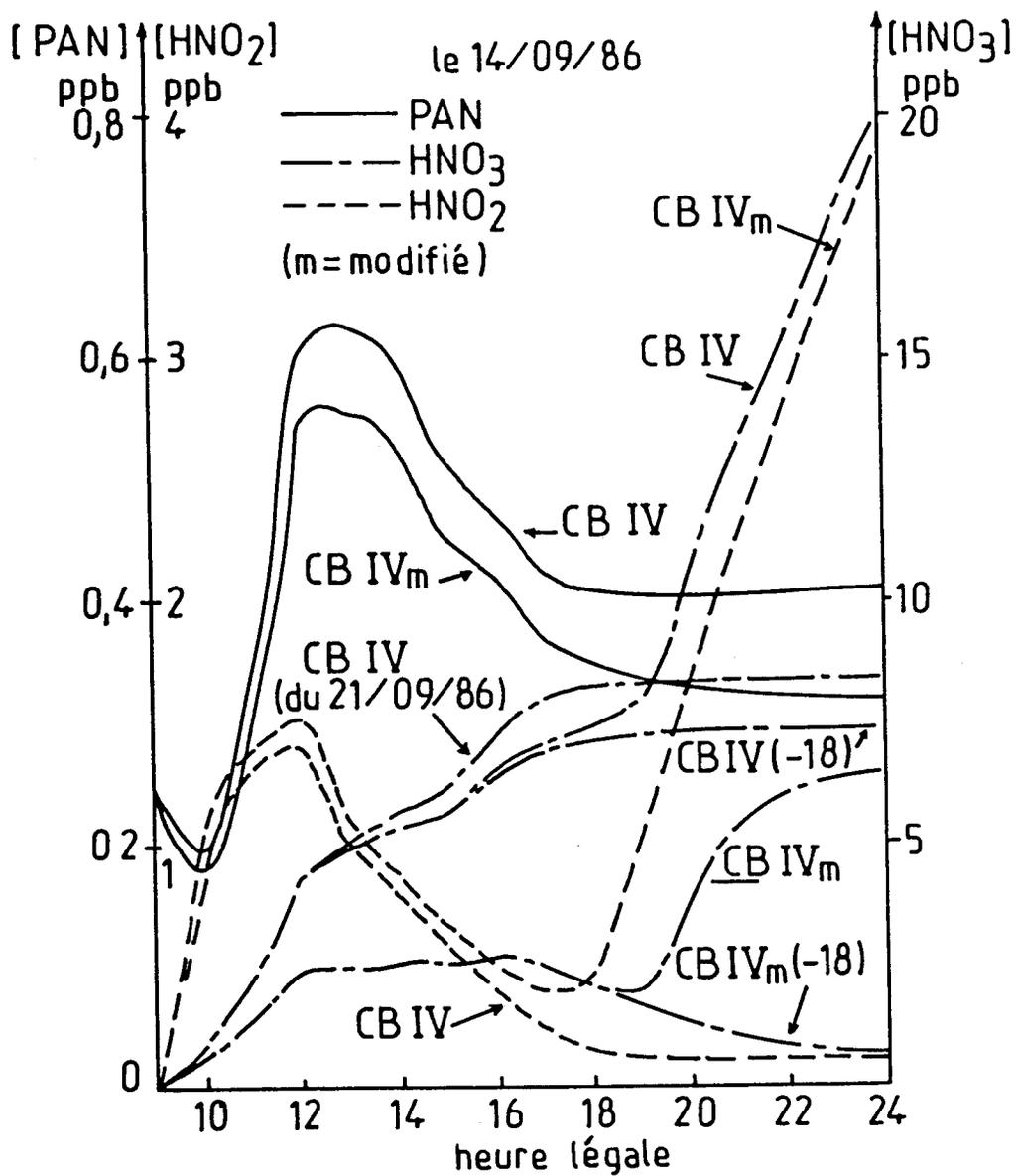


Figure 42 : Simulations de la journée du 14/09/86

Famille	XYL	PAR	ISOP	NR
Réactivité	0,220	0,439	0,000	0,047

A l'aide du CB IV modifié, c'est-à-dire celui d'origine auquel on a rajouté les réactions [83] et [85] et où l'on a utilisé l'option DEPO pour le P.A.N. et l'acide nitrique et des données d'entrée du 14, voici ce que la simulation a donnée (figure 42) :

L'acide nitreux et le P.A.N. se comportent de la même façon que pour le 21.

En revanche, pour l'acide nitrique il y a une différence notable : il se forme de l'acide nitrique également la nuit. L'explication semble provenir en partie des émissions. En effet : pendant le 21, la masse d'air a stagné sur la ville de Strasbourg (profil d'émissions d'une ville), alors que le 14 la masse d'air était sur Strasbourg puis s'est dirigée vers une zone rurale (émissions importantes le matin puis nulles au fur et à mesure que la masse d'air avance).

Ceci semble être confirmé quand on remplace les émissions du 14 par celles du 21; il n'y a alors plus de formation d' HNO_3 la nuit et le profil du 14 se rapproche de celui du 21.

De plus, en regardant les vitesses de réaction, c'est la réaction [18] $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ qui semble être responsable de la formation nocturne d' HNO_3 . Quand on la supprime, on retombe sur un palier, la nuit (v_{18} passe de 10^{-7} le jour à 10^{-5} min^{-1} après 19 H 00). A l'inverse, sa formation par voie photolytique : [26] $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ n'a lieu bien entendu que le jour et est la voie la plus importante dans la journée (v_{26} passe de $10^{-5} - 10^{-6}$ à $10^{-8} - 10^{-9} \text{ min}^{-1}$ après 18 H 00). Ces réactions de formation sont surtout en concurrence avec le dépôt sec et la réaction [83] pour la disparition (de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-5} \text{ min}^{-1}$). Ces deux dernières restent à peu près constantes tout le temps. Les réactions [27] $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$ et [85] ne participent que faiblement à l'évolution des concentrations en HNO_3 .

Enfin, le composé NO_3 semble intervenir de façon notable dans la chimie de nuit et corrélé à la formation d' HNO_3 la nuit : comme on peut le voir sur la figure 43, NO_3 est inexistant dans la nuit du 21 et la concentration d' HNO_3 stagne. En revanche, NO_3 apparaît en plus grande quantité dans la nuit du 14 et la concentration d' HNO_3 ne cesse d'augmenter (jusque 24 H 00).

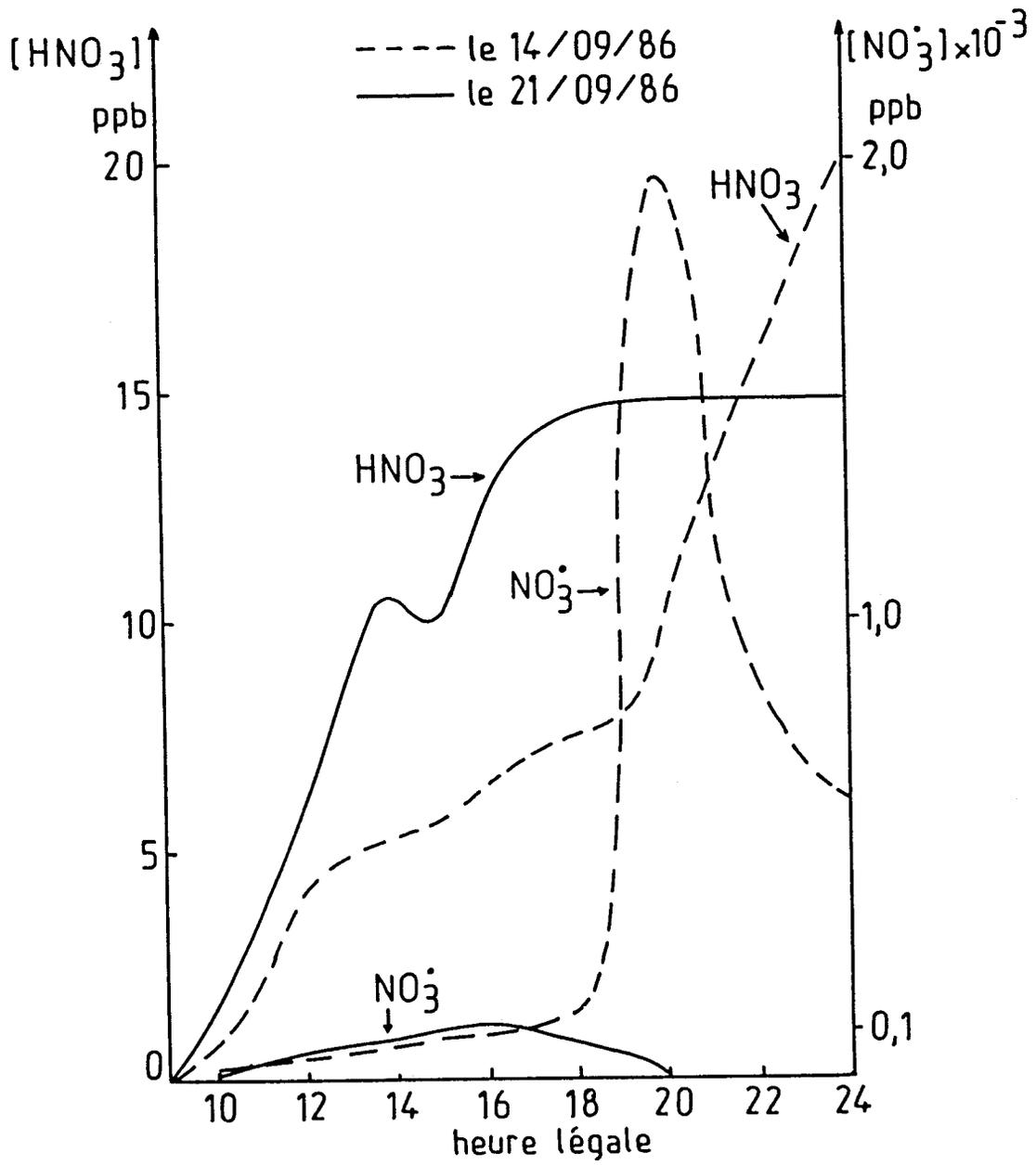
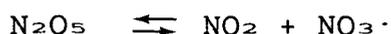


Figure 43 : Participation du radical NO_3 à la formation nocturne de HNO_3

Rappelons l'existence de l'équilibre :



par lequel $\text{NO}_3\cdot$ est relié à l'acide nitrique suivant :



Pour la journée du 21, la réaction [18] n'a qu'un rôle négligeable sur l'évolution de l'acide nitrique, ceci a été vérifié en l'éliminant du mécanisme.

Simulation de la journée du 20 Septembre 1986

La trajectoire déterminée est longue de 40 km du Nord au Sud (de Strasbourg à Sundhouse).

Les données d'entrée du modèle sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,778.

. Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	10	11	12	13	14
H en m	180	240	360	395	475

Heure légale	15	16	17	18	19
H en m	560	565	575	580	590

Après 19 heures, on la suppose constante à 590 m jusque 24 H 00.

. Emissions :

Heure légale	10	11	12	13	14
HC kg/km ²	7,7213	4,963	0,6113	0,4834	0,5766
NO _x kg/km ²	7,2975	4,6906	0,5777	0,4568	0,5449

Heure légale	15	16	17	18	19
HC kg/km ²	0,6046	0,7347	0,5578	0,4648	0,3093
NO _x kg/km ²	0,5714	0,7773	0,5272	0,4393	0,2093

Concentrations initiales mesurées à 10 H 00 : O₃ = 0,018 ppm;
NO_x = 0,066 ppm; COV = 0,58 ppmC; P.A.N. = 6,0 10⁻⁴ ppm.

Il n'y a pas de concentrations en altitude au Donon pour l'ozone et les hydrocarbures non méthaniques; les valeurs moyennes de ces polluants calculées sur l'ensemble du réseau ASPA sont respectivement de 0,007 ppm et 0,1 ppmC; pour NO_x en altitude, cette valeur est de 0,075 ppm, elle est de 8 ppb au Donon le jour même au matin.

. Répartition des COV :

- Mécanisme CB III :

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD ₂	NR	HCHO
Réactivité	0,4803	0,0539	0,0277	0,3294	0,00	0,0877	0,0211

. Mécanisme CB IV :

Famille	ETH	OLE	ALD ₂	FORM	TOL
Réactivité	0,054	0,028	0,000	0,021	0,165

Famille	XYL	PAR	ISOP	NR
Réactivité	0,165	0,480	0,000	0,088

Les observations sur le comportement de l'HNO₃ sont les mêmes que pour le 14 (figure 44).

Par contre, les concentrations atteintes par HNO₂ dans la nuit sont bien plus faibles que les 20 et 21 : quand on regarde de près les données d'entrée, on s'aperçoit que la concentration de NO_x est bien plus faible également (NO_x = 0,008 contre 0,110 dans les deux autres cas). Le comportement de l'ozone est également différent : il ne retombe pas à zéro pendant la nuit.

Un nouveau point important vient d'être mis en évidence : la formation de l'HNO₂, la nuit, dépend de la concentration en NO_x au dessus de la couche de mélange. Plus elle est grande, plus il se forme d'HNO₂ et quand on lui donne la valeur de 0,110 on retrouve un profil identique à celui du 14. Il en va de même pour l'ozone (figure 45) alors que HNO₃ ne semble que faiblement perturbé.

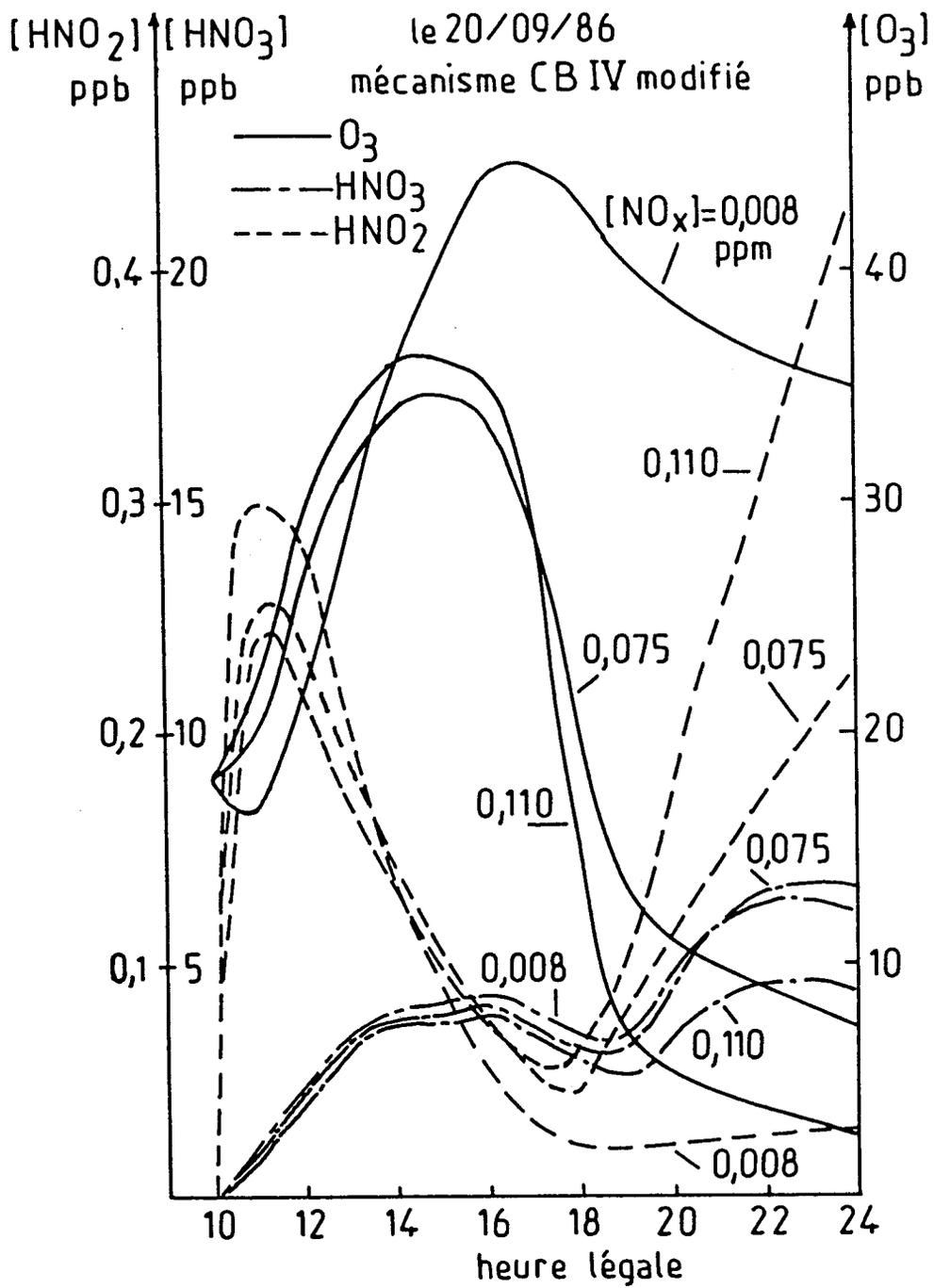


Figure 45 : Variations des concentrations de HNO_2 , HNO_3 et O_3 en fonction de la concentration de NO_x en altitude avec le mécanisme CB IV modifié

En résumé, les modifications apportées au CB IV améliorent sensiblement nos simulations, notamment l'option qui permet d'injecter au modèle les valeurs de vitesse de dépôt sec (option DEPOSITION) est une voie de disparition importante de l'acide nitrique et de façon moindre du P.A.N..

Le fait d'ajouter la réaction $\text{HNO}_3 \rightarrow$ nitrates au mécanisme CB IV d'origine agit de la même façon pour HNO_3 .

Le profil journalier des émissions semble agir de façon notable sur la formation éventuelle de l'acide nitrique la nuit.

Enfin, on a complété le mécanisme par la réaction :



qui apporte beaucoup dans l'explication de la formation de l'acide nitreux la nuit. De plus, celle-ci dépend de la concentration en NO_x au dessus de la hauteur de mélange.

Toutes ces modifications font que nos simulations se rapprochent de façon acceptable des profils relevés dans la littérature au paragraphe précédent.

A ce jour, le mécanisme CB IV reste insuffisant ou même inadapté à simuler l'évolution diurne des concentrations de nitrates particulaires. D'autres équipes se sont penchés sur ce problème et les modèles deviennent alors très compliqués (38,39,40).

REFERENCES

- 1 - User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package.
G.Z. WHITTEN and H. HOGO
Rapport U.S. EPA n° 600/8-78 - 014a, Juillet 1978.
- 2 - User's manual for exercising OZIP4 in post - 1987 O₃ sip's.
G.Z. WHITTEN, M. GERY and H. HOGO
Rapport U.S. EPA, Novembre 1987.
- 3 - The formation reactions and properties of peroxyacyl nitrates (P.A.Ns) in photochemical air pollution.
E.R. STEPHENS
Advances in environmental science, Ed. : J.N. Pitts and R.L. Metcalf, Wiley - Interscience, New-York, Vol. 1, p. 119-146, 1969.
- 4 - Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide.
R.A. COX and M.J. ROFFEY
Envir. Sci. Technol., Vol. 11, p. 900-906, 1977.
- 5 - Peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) in the unpolluted atmosphere : an important reservoir of nitrogen oxides.
M.B. SINGH and P.L. HANST
Geophys. Res. Let., Vol. 8, n°8, p. 941-944, 1981.
- 6 - Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone - Precursor relationships.
G.W. HARRIS, W.P.L. CARTER, A.M. WINER, J.N. PITTS Jr, V. PLATT and D. PERNER
Envir. Sci. Technol., Vol 16, n° 7, p. 414-419, 1982.
- 7 - Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques.
B.J. FINLAYSON-PITTS and J.N. PITTS Jr.
A wiley-interscience publication, 1986
- 8 - World-wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) and implications for plant injury.
P.J. TEMPLE and O.C. TAYLOR
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 8, p. 1583-1587, 1983.
- 9 - Discussions.
D. GROSJEAN, P.J. TEMPLE and O.C. TAYLOR
Atmos. Envir., Vol. 18, n° 7, p. 1489-1491, 1984.
- 10 - P.A.N. and oxydant measurement in ambient atmosphere.
W.A. LONNEMAN, J.J. BUFFANILI and R.L. SEILA
Envir. Sci. Technol., Vol. 10, n° 4, p. 374-380, 1976.

- 11 - Peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) in relation to ozone and some meteorological parameters at Delft in the Netherlands.
H. NIEBOER and J. VAN HAM
Atmos. Envir., Vol. 10, p. 115-120, 1976.
- 12 - peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air.
T. NIELSEN, U. SAMUELSON, P. GRENNFELT, and E.L. THOMSON
Nature, Vol. 293, p. 553-555, 1981.
- 13 - Peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) in the atmosphere at SIMCOE, Canada.
R. CORKUM, W.W. GIESBRECHT, T. BARDSLEY and E.A. CHERNIAK
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 6, p. 1241-1248, 1986.
- 14 - Peroxyacetyl nitrate (P.A.N.) in the atmosphere of EDMONTON, ALBERTA Canada.
E. PEAKE, M.A. Mc LEAN, P.F. LESTER and H.S. SANDHU.
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 5, p. 973-981, 1988.
- 15 - Effect of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog.
W.P.L. CARTER, A.M. WINER and J.N. PITTS Jr
Envir. Sci. Technol., Vol. 15, n° 7, p. 831-834, 1981.
- 16 - Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the california south coast air bassin by long path length fourier transform infrared spectroscopy.
E.C. TUAZON, A.M. WINER, R.A. GRAHAM and J.N. PITTS Jr
Envir. Sci. Technol., Vol. 15, n° 10, p. 1232-1237, 1981.
- 17 - Atmospheric chemistry of peroxy nitrates.
D.G. HENDRY and R.A. KENLEY
Chap. 7, p. 137-148, nitrogenous air pollutants, Ed. D. GROSJEAN.
- 18 - Nitric acid measurement methode : an intercomparison.
C.W. SPICER, J.E. HOWES Jr, T.A. BISHOP, L.H. ARNOLD and R.K. STEVENS
Atmos. Envir., Vol. 16, n° 6, p. 1487-1500, 1982.
- 19 - Sampling and analysis of ambient air near los angeles using an annular denuder system.
J.E. SICKLESS, C. PERRINO, I. ALLEGRINI, A. FEBO, M. POSSANZINI and R.J. PAUR
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1619-1625, 1988.
- 20 - Determination of air pollutants by means of denuder - filter pack systems.
A.F. KEUKEN, A. WAYERS-IJPELAAN, C.A.M. SCHOONEBECK, R.P. OTJES and J. SLANINA
L.J. Brassier and W.C. mulder (Eds), man and ecosystem Proceedings of the 8th world clean air congress 1989, the Hague, the Nederlands 14-15 Sept. 1989, Volume 3, p. 645-650.

- 21 - Coarse- and fine- Particle atmospheric nitrate and $\text{HNO}_3(\text{g})$ in Claremont, California, during the 1985 nitrogen species methodes comparison study.
W.R. PIERSON and W.W. BRACHACZEK
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1665-1668, 1988.
- 22 - Basin wide nitric acid and related species concentrations observed during the Claremont nitrogen species comparison study.
P.A. SALOMON, S.M. LARSON, T. FALL and G.R. CASS
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1587-1594, 1988.
- 23 - Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species.
S.M. WALL, W. JOHN and J.L. ONDO
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1649-1656, 1988.
- 24 - A new method for nitric acid and nitrate aerosol measurement using the dichotomous sampler.
W.J. STEPHEN, M. WALL and J.L. ONDO
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 8, p. 1627-1635, 1988.
- 25 - Atmospheric implications of simultaneous night time measurements of NO_3 radical and HONO.
J.N. PITTS Jr, H.W. BIERMANN, R. ATKINSON and A.W. WINER
Geophys. Res. Let., Vol. 11, n° 5, p. 557-560, 1984.
- 26 - Studies of the diurnal variation of nitrous acid in urban air.
A. SJODIN
Envir. Sci. Technol., Vol. 22, n° 9, p. 1086-1089, 1988.
- 27 - Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust.
J.N. PITTS Jr, H.W. BIERMANN, A.M. WINER and E.C. TUAZON
Atmos. Envir., Vol. 18 n° 4, p. 847-854, 1984.
- 28 - Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere.
I. ALLEGRINI, F. de SANTIS, V. di PALO, A. FEBO, C. PERRINO, M. POSSANZINI and A. LIBERTI
The science of the total environment, Vol. 67, p. 1-16, 1987.
- 29 - Comparaison of six denuder methods and a filter pack for the collection of ambient $\text{HNO}_3(\text{g})$, $\text{HNO}_2(\text{g})$ and $\text{SO}_2(\text{g})$ in the 1985 NSMC study.
N.L. EATOUGH, S. Mc GREGOR, E.A. LEWIS, D.J. EATOUGH, A.A. HUANG and E.C. ELLIS
Atmos. Envir., Vol. 22 n° 8, p. 1601-1618, 1988.
- 30 - The dry deposition of nitric acid to grass.
B.J. HUEBERT and C.H. ROBERT
J. of geophys. Res., vol. 90, n° D1, p. 2085-2090, 1985.

- 31 - A comparison of three photochemical oxidant mechanisms
M.C. DODGE
J. of geophys. Res., vol. 94, n° D4, p. 1521-5136, 1989.
- 32 - Dry deposition and dew chemistry in Claremont, California, during the 1985 nitrogen species methods comparison study.
W.R. PIERSON, W.W. BRACHACZEK, S.M. JAPAR, G.R. CASS and P.A. SALOMON
Atmos. Envir., Vol. 22 n° 8, p. 1657-1663, 1988.
- 33 - Photochemical oxidant formation and the effects of vehicle exhaust emission control in the U.K.. The results from 20 different chemical mechanisms.
A.M. HOUGH and C. REEVES
Atmos. Envir., Vol. 22, n° 6, p. 1121-1135.
- 34 - A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling.
J.P. KILLUS and G.Z. WHITTEN
Rapport U.S. E.P.A. n° 600/3-82-041, 1982.
- 35 - Simulation numérique de la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques dans la troposphère : validation d'un modèle physico-chimique et étude des caractéristiques structurales et cinétiques de mécanismes chimiques associés.
V. ZIMMERMANN, Thèse, Lille, 1989.
- 36 - The impact of possible future emission control regulations on photochemical ozone formation in Europe. The Luxembourg agreement and diesel emissions.
R.G. DERWENT and A.M. HOUGH
Rapport A.E.R.E., R 12.919, HARWELL, Jan. 1989.
- 37 - A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling.
F.W. LURMANN, A.C. LLOYD and R. ATKINSON
J. of Geophys. res., Vol. 91, N° D10, p. 10.905-10.936, 1986.
- 38 - Mathematical modeling of the formation of nitrogen containing air pollutants 1. evaluation of an eulerian photochemical model.
A.G. RUSSELL, K.F. Mc CUE and G.R. CASS
Envir. Sci. Technol., Vol. 22, n° 3, p. 263-271, 1988.
- 39 - Mathematical modeling on the formation and transport of ammonium nitrate aerosol.
A.G. RUSSEL, G.J. Mc RAE and G.R. CASS
Atmos. Envir., Vol. 17, n° 5, p. 949-964, 1983.
- 40 - Verification of a mathematical model for aerosol nitrate and nitric acid formation and to use for control measure evaluation.
A.G. RUSSELL and G.R. CASS
Atmos. Envir., Vol. 20, n° 10, p. 2011-2025, 1986.

CONCLUSION GENERALE

Les études présentées dans ce mémoire entrent dans le cadre de l'amélioration de nos connaissances en matière de pollution de l'atmosphère par les oxydants photochimiques. La métrologie de ces polluants ainsi que l'utilisation de modèles numériques apparaissent aujourd'hui indispensables pour tenter de comprendre le processus de leur formation afin d'envisager une réduction efficace de ce type de pollution.

Ces études ont permis d'améliorer les techniques de prélèvements et d'analyses rendues difficiles notamment par les nombreuses interférences et les faibles concentrations de ces composés (à l'état de traces) rencontrées dans l'air ambiant; ce qui va entraîner une amélioration de la qualité des données d'entrée.

Dans la première partie, le travail que nous avons réalisé nous a permis de définir des conditions satisfaisantes pour l'analyse de polluants organiques atmosphériques importants. Il s'agit, d'une part, du nitrate de peroxyacétyl (P.A.N.) pour lequel l'analyse par chromatographie en phase gazeuse à détecteur à capture d'électrons s'est avérée intéressante. D'autre part, quant à l'analyse des hydrocarbures, nous avons essentiellement résolu le problème de la séparation de ces composés; ceci en utilisant la chromatographie capillaire à détecteur à ionisation de flamme avec tout d'abord une colonne dont les performances se sont révélées très satisfaisantes pour séparer les HC \geq C6 puis une deuxième colonne plus spécifique à la catégorie d'HC \leq C6. Un autre problème sera à résoudre dans la suite de notre travail en collaboration avec l'école des Mines de Douai, il s'agit de la mise au point d'une méthode d'échantillonnage n'entraînant pas d'artéfact dans les conditions réelles d'expérimentation sur le terrain et de l'identification des composés par spectrométrie de masse.

La deuxième partie de ce travail a consisté à mettre au point une méthode d'analyse simultanée et sélective pour diverses espèces azotées. Dans un premier temps, nous avons utilisé un analyseur à chimiluminescence pour la détection puis testé des pièges sélectifs et joué sur les différences de comportement thermocatalytiques et thermiques pour la séparation de ces composés. Dans un second temps, nous avons étendu la méthode en utilisant un appareil de même principe mais à sensibilité renforcée.

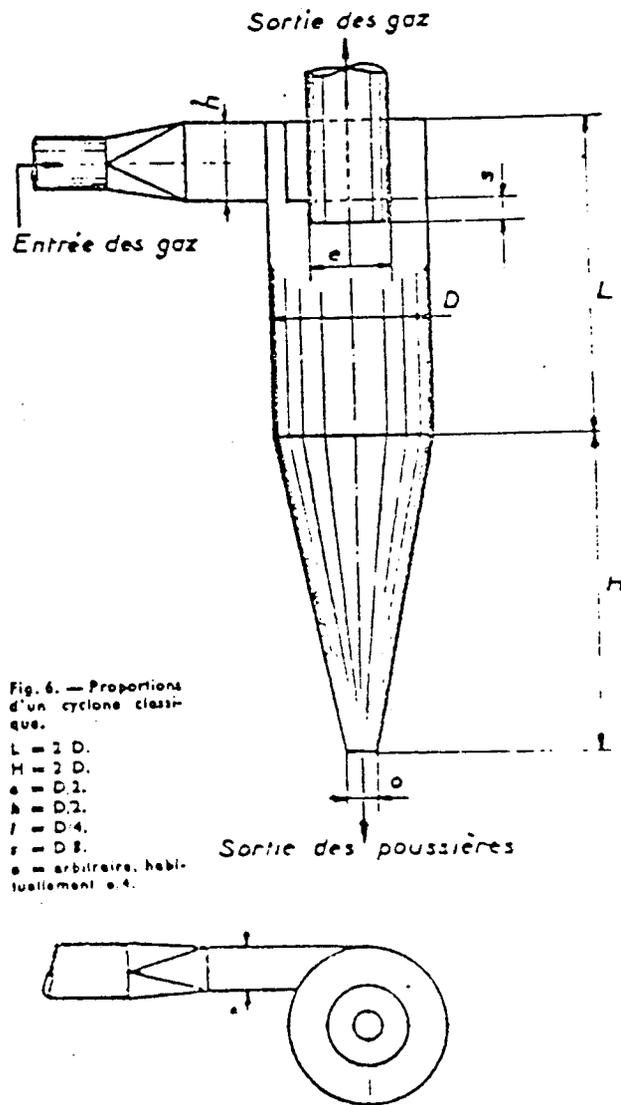
L'étape finale consistera à construire un appareil dans sa totalité avec différentes voies et de l'automatiser à l'aide d'électrovannes et éventuellement d'un système informatique pour le piloter.

La troisième partie de notre travail a montré l'impact que peut avoir l'ajout de processus ou de réactions aux mécanismes cinétiques déjà existants sur l'évolution diurne de composés comme le P.A.N., l'acide nitrique, l'acide nitreux. Ces profils obtenus par simulation se rapprochent de façon plus fidèle de ceux observés sur le terrain. Ce qui tend à prouver que le modèle utilisé est bien adapté si on lui apporte quelques modifications.

ANNEXES

Annexe II : Cyclones à gaz "aérocyclones"

1. Principe :



2. Conditions de captation :

Le diamètre minimum d_m (en m) des particules captées par un aérocyclone est donné par la relation de Rosin.

$$d_m = \sqrt{\frac{9\mu (D - e)}{2\pi (\rho_s - \rho) v_e N}}$$

μ , Viscosité dynamique du gaz porteur en Pl

ρ masse volumique du gaz kg/m^3

ρ_s masse volumique du solide kg/m^3

v_e vitesse d'entrée = $\frac{4Q}{\pi h l}$ avec Q débit d'entrée m^3/s

N Nombre de circonvolutions = $\frac{H}{h}$

Dans le cas d'un aérocyclone classique,

$$d_m = \sqrt{\frac{9\mu D^3}{(\rho_s - \rho) Q \times 512}}$$

Annexe I : Fichier d'équivalence PU/identification au spectromètre de masse.

PU Position universelle des corps inter-fichiers
F.C. Formule chimique simplifiée
M.M. Masse moléculaire

PU	F.C.	M.M.	Nom identifié	C+ Composé supposé F+ Famille identifiable			
104					648	C8H16	112 Cyclohexane, diméthyl
116	C5H12	72	Pentane		660	C2Cl4	164 Tetrachloroéthylène
120					678	C8H12G	100 Hexanal
126					695	C6H12O	100
132	CH2CL2	84	Dichlorométhane		70e		*C Hexanal
141					721	C6H16	112
148	C6H14	86	Pentane, 2 méthyl		730		*C Cyclopentane, Méthyl, Ethyl
152					739	C6H16	112 Cyclohexane, Diéthyl
156	C5H12	72		*C Propane di-Méthyl ou oxyde d'éthylène, propyl	750		*F Composé oxygène
163	C5H10O	86			765	C6H12O2	116 Acétate de butyl
169	C6H14	86	Hexane		780	C6H18	126 Cyclohexane, Triéthyl
172					788	C9H20	128 Octane, Méthyl/Heptane Diéthyl
180					810	C9H20	128 Hexane, méthyl, ethyl
185	CNCl3	118	Trichlorométane (chloroforme)		814	C6H5Cl	112 Chlorobenzène
194	C6H12	84	Hexène/Pentène, méthyl		822	C6H18O3Si3	222 Cyclotrisiloxane, Hexaméthyl
203					845	C9H18	126 Cyclohexane Triéthyl
211					859	C10H22	142
217	C4H10O	74	1-Propanol-2-Méthyl		871	C7H14O	114
220	C2H3Cl3	132	1,1,1, Trichloroéthane		883		*F Diol aliphatic, insat. Co
230					904	C8H10	106 Benzène, Ethyl
234					921	C8H10	106 Xylène
241	C6H6	78	Benzène		944	C8H10	106 Xylène
250					950		
256	C7H16	100	Hexane, 2 Méthyl		956	C11H24	156 Cyclohexane, tri-méthyl
261					970	C9H20	128 Heptane di-Méthyl
272	C7H16	100	Hexane, 3 Méthyl/heptane		976	C9H18	126 Cyclohexane, Tri-méthyl
282	C7H14	98	Cyclopentane Diméthyl		984	C9H20	128 Heptane, Diéthyl
288					1003		
293	C9H20	128	Heptane Diéthyl		1016	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl
304	C5H8O	84		*C Penténal	1023	C6H14O	102
310	C5H10O	86	2-Butanone 3-Méthyl		1044	C8H10	106 Xylène
316	C2HCl3	130	Trichloréthylène		1060		
320	C7H16	100	Heptane/Hexane, méthyl		1070	C6H10O	98 Cyclohexanone/Cyclopentane, Méthyl
330	C8H16O	128		*C Pentanol, ethyl, méthyl ou..	1081	C7H14O	114 Heptanone
338	C5H10O	86	3-Pentanone	*C Pentanol, tri méthyl	1088	C9H18	126 1-Nonène
343					1097	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl
350	C7H14	98	2 Heptène		1103	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl
357	C8H18O	130	3 Hexène 2 one		1123	C9H20	128 Nonane
361					1136	C7H14O	114 Heptanol
370	C7H14	98	Cyclohexane Méthyl/Cycloheptane		1144		
376					1159		
383	C8H18	114	Pentane, Triéthyl		1164		
395					1180	C11-C12	*F Alcène C11 C12 ou Nonanal
407	C7H14	98	Cyclopentane, Ethyl		1202	C9H12	120 Benzène, Méthyl, Ethyl
410	C8H18	114	Hexane Diéthyl		1216	C9H18	126 Cyclohexane, N-Propyl
429	C8H16	112	Cyclopentane, Triéthyl		1232	C10H16	136 Béta-Pinène
433	C10H20	140		*C 1-Octène Me	1239	C10H22	142 Octane di méthyl
447					1247	C12H24	168 Cyclopentane, n Butyl
453				*F Alcool aliphatique C10?	1256		
				*C Cyclopentane tri méthyl/Cyclooctane	1265	CnH2n+2	*F Composé oxygène
459	C9H20	128		*C Hexane 2-3-5 tri-Méthyl	1276	C12H24	168 Nonène tri-Méthyl
462	C6H12O	100	2 Hexanone	*C Hexane 3-3 Di-Méthyl	1281	C13H28	164
466	C8H18	114	Pentane tri-Méthyl		1290	C11H24	150 Octane tri-Méthyl
478					1307		
497					1312	C10H20?	*C Alcène C9 à C12 ramifié
506					1316	C7H12O	*F Alcène ou cycloalcane ramifié
520	C7H8	92	Toluène		1340	C9H12	120 Benzène, Propyl
526					1355	C10H20	140 Cyclohexane, Diéthyl
533	C8H18	114	Heptane, 2 Méthyl		1363		
542					1372	C7H6O	106 Benzaldéhyde
547	C8H18	114	Heptane, 4 Méthyl		1378		
554	C8H16	112	Cyclohexane, Diéthyl		1384	C9H12	120 Benzène, Méthyl, Ethyl
558	C8H16	112	Cyclohexane, Diéthyl		1401	C10H20O	156
571	C6H18	114	Heptane, Méthyl/Hexane Diéthyl		1413	C9H12	120 Benzène, Triéthyl
582					1421	CnH2n+2	*C Alcane ramifié C9-C10
593	C8H16	112		*C Alcène C8	1428		
600	C8H16	112	Cyclopentane 3-méthyl, Ethyl		1434	C10H22	142 Octane, 2,7 Diéthyl
607	C9H20O	114			1445		
609	C8H16	112		*C Hexane, 1-Procov	1462	C9H12	120 Benzène Méthyl Ethyl
614	C8H16	112	Cyclohexane, Diéthyl	*C Cyclopentane, Me, Et ou Cylo-octane	1478	C12H24	168 Cyclohexane, Méthyl, Pentyl
621	C6H12O	100	2-Pentanone, 3-Méthyl		1488	C14H26	194
630	C8H16	112	1-Octène		1499		
638					1510		
644				*F Cétone ou dione Co-C7	1527	C9H12	120 Benzène, Triéthyl
					1535	C9H10	118 Benzène, méthyl, vinyl (Méthyl styrene)
					1557	C9H10	118
					1575	C8H16O	128 2-Octanone
					1577		

PU	F.C.	N.M.	Nom identifié	C+ Composé supposé F+ Famille identifiable			
1598	C6H4Cl2	146	Benzène, Dichloro		2636	C8H6O2	134 1-4 Benzène Dicarboxaldéhyde
1608	C10H22	142	N-Décane		2649		169? *C Naphtalène tetrahydro Ethyl
1622					2668		
1654	C8H16O	128	Octanal		2676		146? *F Comp cétone naphtalique
1664	C8H18O	130	2-Octanol		2696		
1680					2702		150? *F Comp oxygéné aromat. *F Comp oxygéné cyclique
1685	C9H12	120	Benzène, Triéthyl		2732		
1699					2756	C10H12O	148 Acétophénone, Ethyl (ou Diméthyl)
1705					2764		148 Acétophénone, Ethyl ou diméthyl
1713	C10H14	134	Benzène, Méthyl, isopropyl		2782	C10H10O	146? *F cétone indénique ou naphtalénique (butène, phényl)
1732	C9H10	118	Benzène, 2-Propenyl (Allylbenzène)		2792		
1739	CnH2n+2			*C Alcane ramifié C11-C13	2803	C9H8O	132 1(H) indène Ione 2,3 dihydro
1759	CnH2n			*C Alcène C11-C12	2812	C9H10O	134 *C Acétophénone, Méthyl
1766				*F Alcène ? ou Indène	2824	C10H12O	146 Acétophénone, Ethyl
1774	C7H6O2	122	Benzaldéhyde, 2-OH (aldéhyde salicylique)		2837	C10H10O	146 *C Buten one, Phényl
1784	C9H18O	142		*C Nonanol	2856		
1804				*F Alcool C10 ou Alcène C12-C1	2883		
1812	C10H14	134	Benzène, Diéthyl		2893	C11H10	142 Naphtalène, Méthyl
1820	C10H14	134	Benzène, Méthyl, Propyl		2907		
1830	C10H14	134	Benzène, Méthyl, Propyl		2937	C10H10O	146 *C Buten one Phényl
1841					2948		
1848	C10H14	134	Benzène tri-méthyl ?	*C Benzène, Diéthyl + Benzène, N-Butyl	2962	C13H28	184 Tri-décane
1863	C10H14	134	Benzène, di-éthyl		2976		
1879	C8H8O	120	Benzaldéhyde, Méthyl		2988		162? *F Alcool ou cétone cyclique
1892	C8H8O	120	Acétophénone		2997		
1910	C11H24	156	Décane, Méthyl		3002		
1920					3013		
1928	C11H2n+2			*C Alcane ramifié C11 ?	3034		*C Méthyl carbamate (procarbam)
1940	C10H14	134	Benzène, Diméthyl, Ethyl		3042	C10H12O	148? *C Acétophénone, Diméthyl
1945	C10H12	132	Vinyl benzène, Ethyl (mélange isomère)		3051		
1981	C10H12	132	Vinyl benzène, Ethyl (mélange isomère) ou benzène, butenyl		3058		
1991	C7H8O	108	Phénol, 4-Méthyl (para crésol)		3072	C9H16O2	146 1(H) Indécène 1-3 (2H) Dione
2007	C10H12	132	Vinyl benzène, Ethyl ou Allyl benzène, Méthyl		3082		*C Acétophénone, diméthyl
2016	C10H12	132	Benzène, butenyl		3092		*C " " "
2028				*F Cétone ou ester C9-C11?	3164		
2042	C10H14	134	Benzène, Méthyl, iso propyl		3176		148? *F Cétone aromat.
2052					3202		*F Cétone aromat.
2055	C11H16	148		*C Benzène, Méthyl, Diéthyl	3217	C9H16O2	156 2(3H) Furannone, dihydro, 5-Pentyl (amyl butyro lactone)
2067					3226		*C Cétone indénique
2078	C11H24	156	Undécane		3274	C12H18	154 Diphenyl
2098	C10H12	130	Naphtalène di-hydro		3306		
2110	C10H14	134	Vinyl benzène, diméthyl (Styrène di-méthyl)		3351		*C Indanone, diméthyl
2136				*F Alcanes	3339		
2147	C10H10	130	Benzène 1,3 Divinyl		3361	C12H18	162 Benzène tri-Ethyl
2155	C10H16O	152		*F Aléhyde ?	3384		
2189	C11H24			*F Alcène C10-C13	3421	C10H10O2	162 Benzène, Diacétyl (acétyl)acétophénone
2196	C11H14	146		*C Benzène éthyl di-Ethyl (toluène di-éthyl)	3468		
2209	C11H14	146		*F Benzène chaîne insaturée	3479		* Benzène, Diacétyl
2222	C10H12	132		*F Benzène chaîne insaturée	3662		*C Cétone naphtalénique
2230					3674	C12H6O	Dibenzo furanne
2248	C10H14	134	Benzène, Diméthyl, Ethyl		3704		
2274					3736		
2280		146		*F Benzène substitué (aliphatic)	3777	C12H10O	170 1,1' Biphényl 2,01 (2phénylphénol)
2293	C12H18	162		*C Benzène dipropyl	3785		
2325	C9H12O2	152	Benzène, propanol, 2-hydroxy		3893		
2333	C11H14	148	Benzène 'i Méthyl, buthyl)		4059		*C Phtalate di éthyl
2344					4136	C17H36	240 Heptadécane
2357	C11H14	146	Naphtalène tetrahydro, Méthyl		4527		
2364	C10H8	128	Azulène		4704	C14H10	178 Phénanthrène
2383	C9H10O	134	Benzaldéhyde, Ethyl (ou diméthyl)		4734	C10H15SO2S	213 Benzène sulfonamide N buthyl
2393							*C Alcane C10-C17
2401	C9H8O	132	Benzofuranne, Méthyl		4788	C16H12	204 Naphtalène, Phényl
2415	C11H14	146	Naphtalène di-hydro, méthyl	*F Benzène, chaîne insaturée	4805		*F Cétone aliphatic.
2426	C11H14	146	Benzène 1-1, diméthyl, 2-propenyl (allyl benzène, diméthyl)		4841	C18H30O	268 *C 2-pentadécane tri méthyl
2435	C8H10O	122	Phénol 4-éthyl		4869		
2440					4889	C16H22O4	278 Phtalate di-isobuthyl
2453					4921	C15H12	204 Naphtalène, Phényl
2461	C11H14	146		*C Naphtalène tetrahydro Méthyl	4929	C4H2C+2	*C Alcanes C18-C19
2468	C9H6O	132	Phényl propenal		4936	C16H22O4	278 Phtalate buthyl, isobuthyl ou Dibuthyl
2480	C11H12	144	Naphtalène dihydro, Méthyl		4943	C4H2n+2	*F Alcane C16-C18
2496					4954		*F Alcane C18-C21
2520	C12H26	170	Décane, Diméthyl	*C Alcane C11-C13	4959		
2531	C9H10O	134	Benzaldéhyde, Diméthyl		4979	C16H10	202 Fluoranthène; Pyrene
2542	C10H20O	156	Décanal		5023		*F Alcane C15-C21
2548					5041	C4H2n	*F Alcène C15-C22 linéaire
2556	C8H10O	122		*C Phénol, di-méthyl	5064		
2570	C11H14	146	Naphtalène tetrahydro, méthyl		5073	C16H20	236 *F Fluorene 9 Méthyl 9Euthyl
2578	C11H24	156	Décane, Méthyl		5064		
2592					5089	C18H14	230 Terphényl
2595					5136	C12H15ClO	210 *C Propanone 2 chloro (4 Ethyl-Phényl) 2 méthyl
2605	C8H6O2	134	Benzène Dicarboxaldéhyde		5152		*F Alcane C30-C34
2626					5161	C18H14O	246 2,6 Diphenylphénol
					5312		
					5329	C13H8O5	244 *C Tri dioxyanthone
					5339		*F Alcane
					5349		

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K						
NO2	---->	NO	+ O (3P)	1.00 *	PAN	---->	ACO3	+ NO2	0.022	13500.					
O (3P)	---->	O3		4.40E+6 **	ACO3	+ HO2	---->		15000.						
O3	+ NO	---->	NO2	26.6	1450.	ME02	+ HO2	---->		900.					
NO2	+ O3	---->	NO3	0.048	2450.	CRIG	+ NO	---->	NO2	+ HCHO	12000.				
NO2	+ O (3P)	---->	NO	13000	CRIG	+ NO2	---->	NO3	+ HCHO	8000.					
O3	+ OH	---->	HO2	100.	1000.	CRIG	+ HCHO	---->		2000.					
O3	+ HO2	---->	OH	2.4	1525.	MCRG	+ NO	---->	NO2	+ HCHO	+ PAR	12000.			
NO2	+ OH	---->		1.6E+4	MCRG	+ NO2	---->	NO3	+ HCHO	+ PAR	8000.				
CO	+ OH	---->	HO2	440.	MCRG	+ HCHO	---->				2000.				
NO	+ NO	---->	2 NO2	1.5E-4	CRIG		---->	CO			670.				
NO3	+ NO	---->	2 NO2	2.8E+4	CRIG		---->				240.				
NO3	+ NO2	---->		26.	-1.06E+4	CRIG		---->	2 HO2	+ CO	90.				
HO2	+ NO	---->	NO2	+ OH	12000	MCRG		---->			150.				
2 HO2	---->			1.5E+4	MCRG		---->	ME02	+ OH	+ CO	340.				
PAR	+ X	---->		1.0E+5	MCRG		---->	ME02	+ HO2		425.				
PAR	+ OH	---->	ME02		560.	MCRG		---->	HCHO	+ 2 HO2	+ CO	85.			
OLE	+ O	---->	ME02	+ ACO3	+ X	2700.	325.	ARO	+ OH	---->	RARO		6000.	600.	
OLE	+ O	---->	HCHO	+ PAR		2700.	325.	ARO	+ OH	---->	HO2	+ OPEN		14500.	400.
OLE	+ OH	---->	RAO2		37000.	-0.054	RARO	+ NO	---->	NO2	+ PHEN	+ HO2	4000.		
OLE	+ O3	---->	HCHO	+ CRIG		8E-3	1900.	OPEN	+ NO	---->	NO2	+ X	+ ALD2	+ APRC	6000.
OLE	+ O3	---->	HCHO	+ MCRG	+ X	8E-3	1900.	APRC		---->	ALD2	+ X	+ HCHO	+ CO	10000.
ETH	+ O	---->	ME02	+ HO2	+ CO	600.	800.	APRC		---->	2 HCHO	+ 2 CO		10000.	
ETH	+ O	---->	HCHO	+ PAR		600.	800.	PHEN	+ NO3	---->	PHO	+ HNO3		5000.	
ETH	+ OH	---->	RBO2		12000.	-382.	PHO	+ NO2	---->				4000.		
ETH	+ O3	---->	HCHO	+ CRIG		2.4E-3	2560.	PHO	+ HO2	---->	PHEN			50000.	
ACO3	+ NO	---->	NO2	+ ME02		10400.	OPEN	+ O3	---->	ALD2	+ X	+ APRC	40.		
RBO2	+ NO	---->	NO2	+ HO2	+ 2HCHO	12000.	OH	+ PHEN	---->	HO2	+ PAR	+ APRC	+ HCHO	3000.	
RAO2	+ NO	---->	NO2	+ HO2	+ 2HCHO	12000.	ALD2		---->	HO2	+ ACO3	+ CO	0.02xk(NO2) ***		
ME02	+ NO	---->	NO2	+ X	+ ME02	+ HCHO	3700.	PHEN	+ OH	---->	PHO			10000.	
ME02	+ NO	---->	NO2	+ HCHO	+ HO2	7400.	CRO2	+ NO	---->	NO2	+ X	+ HCHO	+ ACO3	1.2E+4	
ME02	+ NO	---->			900.	ALD2	+ OH	---->	ACO3	+ CO			2.5E+4		
RBO2	+ O3	---->	2 HCHO	+ HO2		5.	HONO		---->	OH	+ NO		3.1		
RAO2	+ O3	---->	2 HCHO	+ HO2		20.	OH	+ NO	---->	HONO			9770.		
OH	+ HCHO	---->	CRO2	+ X		100.	O3		---->	O1D			0.54		
HCHO	+ OH	---->	HO2	+ CO		9000.	O1D		---->	O (3P)			4.44E+10		
HCHO	+ OH	---->	X	+ ACO3		8200.	O1D		---->	OH	+ OH		6.8E+9		
HCHO		---->	CO		0.24 *	OH		---->	HO2			88.			
HCHO		---->	OO		0.564 *	OH		---->	ME02			28.			
OO		---->	2 HO2	+ CO		8867.	NR		---->	NR			1.		
OO		---->	2 ME02	+ XCO	+ X	1133.	O3		---->	O (3P)			1.		
XCO		---->	X	+ CO		10000.	ACO3	+ NO2	---->	PAN			7000.		

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme

** Unites :min-1

*** constante de vitesse dépendante de la photolyse de NO2

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K
NO2	NO	+ 0 (3P)	1.00	*	PAN	C2O3	+ NO2	0.022	14000.
0 (3P)	NO2	NO2	4.323E+6	**	C2O3	+ ISOP	-.79OH+.79FORM+.79XO2+.79 HO2	9600	
NO2 + NO	NO2	NO3	26.64		NO3	+ ISOP	XO2N	4.7E+2	
NO2 + O3	NO3	NO	4.731E-2		O3	+ ISOP	-.79OH+.4ALD2+.55ETH+.2MGLY	0.018	
NO2 + O(3P)	NO	NO	13750.			-.1PAR+.06CO+.44HO2+.0.1 OH			
O3 + OH	HO2	HO2	100.		OH	+ ISOP	-.XO2 + FORM + .67HO2 + .13XO2N		
O3 + HO2	OH	OH	3.0		O	+ ISOP	ETH + .4MGLY + .C2O3 + .2ALD2	1.42E+5	
NO2 + OH	HNO3	HNO3	16820.			-.6HO2 + .8ALD2 + .55OLE			
CO + OH	HO2	HO2	322.		MGLY	-.5CO+.5XO2+.45ETH+.9PAR	27000		
NO + NO	2 NO2	2 NO2	1.539E-4		MGLY	C2O3	+ HO2 + CO	9.64	
NO3 + NO	2 NO2	NO	4.416E+4		XYL	+ OH	XO2 + C2O3	26000	
NO3 + NO2	NO	NO2	0.59			-.7HO2 + .5 XO2 + .2CRES			
HO2 + NO	NO2	+ NO2	12270		OPEN	-.8MGLY + 1.1PAR + .3 TO2	3.62E+4		-116.
2 HO2	H2O2	HO2	4.144E+3		OPEN	XO2 + 2CO + 2HO2 + C2O3 + FORM	4.4E+4		
2 HO2 + H2O	H2O2	H2O2	2.181E-1		OPEN	C2O3 + HO2 + CO	9.04		
PAR + OH	.87XO2 + .13XO2N + .11HO2	.76ROK	1203		CRO	+ HO2 + NO3	2.0E+4		
OLE + 0	+.11ALD2 -.11PAR + .76ROK	.28 XO2	5920		CRES	+ NO3	3.25E+4		
OLE + OH	+.22PAR +.3CO +.2FORM+.02XO2N+.2OH	+.20H	42000.		OH	+ CRES	.6HO2 +	6.1E+4	
OLE + O3	FORM + XO2 + HO2 +ALD2 -PAR	-.504.	1900.		TO2	0.3OPEN	2.5E+2		
	-.5 ALD2 + .74FORM + .22XO2	1.80E-2	8E-3		TOL	CRES + HO2	.44HO2 + .08XO2 + .36CRES	9.15E+3	
	.1 OH + .33CO + .44HO2 -PAR	1080	792.		NO3	0.56 TO2	ALD2 + FORM + .09XO2N	11.35	
ETH + 0	FORM + XO2 + 1.7HO2 + CO + .3OH	11920	-411.		ROR	ALD2 + NO2 - PAR	22000		
ETH + OH	XO2 + HO2 + 1.56FORM + .22ALD2	2.7E-3	2633.		ROR	HO2	9.544E+4		
ETH + O3	FORM + .42 CO + .13 HO2	12000.			ROR	HO2	0.96XO2 + 1.1ALD2 + .94HO2 +	1.371E+4	8.0E+3
XO2N + NO	NO2	NO2	1000.		ROR	HO2	0.04XO2N + .2ROR - 2.1PAR	2.1E+1	1710.
TO2 + NO	0.9NO2 + 0.9HO2 + 0.9 OPEN	12000.			OH	FORM + XO2 + HO2	3.7E+3		
C2O3 + NO	NO2 + XO2 + HO2 + FORM	1.831E+4			2 C2O3	2 FORM + 2 XO2 + 2 HO2	12230		-5500.
O + NO	NO2	NO2	2.438E+3			PAN	FORM + 2 HO2 + CO + XO2	1.00E+0	
NO2	NO3	NO3	2.309E+3		C2O3	FORM + 2 HO2 + HNO3	2.4E+4		
OPEN + O3	-.7FORM + .76HO2 + .03ALD2 +	20.	500.		C2O3	C2O3 + HNO3	6.36E+2		986.
	+.2MGLY+.62C2O3+.03XO2 + .69CO+.08OH	1.5E-2			ALD2	C2O3 + OH	2.52E+3		187.
OH + FORM	HO2	CO	1.5E+4		ALD2	+ O	HO2	2.55E-1	
FORM	2. HO2 + CO	1.00			ALD2	+ HO2	2 OH	6.83E+3	
FORM	CO	HO2 + CO	1550.		HO2	HO2 + NO2	5.115E+0		1.012E+4
FORM + 0	OH + HO2 + CO	0.931			HO2	HO2 + NO2	1.9E-6		-256.
FORM + NO3	HO2 + CO + HNO3	2000			PMA	2 HNO3	1.853E+3		
2 XO2	PMA	NO3	2.025E+3		NO3	NO2	3.39E+1		580.
HO2 + NO2	NO3	NO + NO2	2.179E+2		NO3	-.89NO2 + .89 O + .11 NO	3.00		
OH + HNO3	NO2	NO	1.5E-5		O3	OH	2 OH	3.26	
HO2 + OH	NO2	NO	9.77E-1		O1D	0	4.246E+5		-390.
HO2	NO	HO2	1.975E-1		O3	O1D	1.00		
NO + OH	HNO2	2 HO2	9.799E+3						
NO + NO2 + H2O	NO3	NO3 + NO2	1.6E-11						
NO25	NO3	NO3	2.776						
O3	0	NO2	5.3E-2						

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme
** Unites :min-1

RESUME

Les études présentées dans ce mémoire entrent dans le cadre de l'amélioration des connaissances en matière de pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques. Ces corps, dont le plus connu est l'ozone, sont formés dans l'environnement par interaction photolytique solaire de polluants primaires, oxydes d'azote et hydrocarbures, issus essentiellement des processus de combustion.

L'utilisation de modèles numériques est indispensable pour élucider leurs mécanismes physicochimiques de formation et envisager ensuite leur contrôle. Parmi les données d'entrée des modèles, les niveaux de concentration des polluants et leur évolution temporelle sont exigés et nous avons défini des méthodes expérimentales satisfaisantes pour l'analyse sur le terrain de polluants organiques tels que les hydrocarbures et le nitrate de peroxyacétyle RCO_3NO_2 , constituants de mélanges réels très complexes. D'autre part, nous avons mis au point une méthode d'analyse simultanée et sélective de diverses espèces azotées telles que HNO_3 , HNO_2 , NH_4NO_3 et les oxydes d'azote.

Enfin, nous avons testé par simulation numérique la validité des mécanismes cinétiques contenus dans la littérature en ce qui concerne le comportement physicochimique de ces espèces sur le terrain en fonction du temps, en période diurne et nocturne. Il apparaît nettement qu'une amélioration des mécanismes est indispensable, essentiellement au moyen de modifications comprenant l'addition de nouveaux processus réactionnels permettant alors une simulation correcte des mesures réelles.

MOT-CLES

POLLUTION ATMOSPHERIQUE
ESPÈCES AZOTÉES
COMPOSÉS ORGANIQUES
ANALYSES

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
CHIMILUMINESCENCE
MODÉLISATION
OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES