

50376  
1993  
119

50376  
1993  
119

N° d'ordre : 1098

# THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Fabrice VOLCKAERT**

**Dosages spectroscopiques du peroxyde d'hydrogène et de diverses formes oxydées de l'azote dans la troposphère ; fiabilité de ces méthodes. Impacts sur la simulation numérique ; conception de diagrammes isopleths généralisés.**



Soutenue le 9 Mars 1993 devant la Commission d'Examen

**Président :** M. GUELTON

**Rapporteurs :** P. MIRABEL  
R. LESCLAUX

**Examineurs :** K. SAHETCHIAN  
J.C. DECHAUX  
Mme P. EBNER

A mes parents

A Delphine

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.) au sein du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (U.R.A. n° 876) dirigé par Monsieur L.R.SOCHET, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Je profite de cette introduction pour le remercier de son accueil et pour lui exprimer ma gratitude.

Je prie Monsieur M.GUELTON, Professeur à l'U.S.T.L. (Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène), d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Ces travaux ont été subventionnés pour partie par le Ministère de l'Environnement et à ce propos j'exprime ma reconnaissance à Madame P.EBNER, chargée de mission recherche dans ce ministère qui a examiné ce document avec attention et a accepté de figurer dans ce jury.

Ma gratitude va également à Monsieur P.MIRABEL, Professeur à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg (Laboratoire de Physicochimie Atmosphérique) et à Monsieur R.LESCLAUX, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux (Laboratoire de Photochimie et Photophysique Moléculaire), tous deux rapporteurs de ce travail. Leurs remarques judicieuses m'auront été fort utiles.

Je tiens à remercier également Monsieur K.SAHETCHIAN, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université de Paris VI (Laboratoire de Thermodynamique Appliquée aux Machines et Thermique), qui a également accepté de juger ce travail.

Last but not least (selon l'expression consacrée), j'exprime à Monsieur J.C.DECHAUX, Professeur à l'U.S.T.L.), toute ma sympathie et ma reconnaissance. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité ont grandement facilité la réalisation de cette thèse et ont aussi largement contribué à maintenir une excellente ambiance au sein de notre équipe.

Toutes les personnes que je vais remercier maintenant ont collaboré aux travaux décrits dans ce mémoire. N'oublions pas que quelques lignes dans un paragraphe représentent souvent des jours voir même des semaines de travail; merci donc à messieurs P.BARTIER (disponibilité et gentillesse), B.LHOYEZ (electronique, dessins et bonnes histoires), C.BEGUE (automatisation), G.MAILLE (verrière), M.CLEMENT et H.TRULLARD (mécanique), J.J.LEDEE (informatique), M.NAVREZ (électricité), J.DHILLIT (menuiserie) et à mesdames C.CALONNE et V.BERTHE (secrétariat), M.LEMENU (aide technique) et L.SAINLEGER (impression), ainsi qu'à tous mes collègues mais néanmoins amis, membres du laboratoire.

Je n'omettrai pas dans ces remerciements une fine équipe qui s'est constituée au fil des années, comprenant entre autre un picard philatéliste, un pongiste éthylabeledophile, un heureux papa et un chanteur tégestophile (ils se reconnaîtront !).

Enfin, à Delphine qui deviendra d'ici peu ma femme : un grand merci pour la frappe de cette thèse.

\*\*\*\*\*

# SOMMAIRE

\*\*\*\*\*

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX CONCERNANT LE PEROXYDE D'HYDROGENE. REALISATION D'UN SYSTEME PERMETTANT DE DOSER H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ET LES PEROXYDES PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</b>	
 <b>1 - Etude bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 - Pourquoi s'interesse t-on à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ?	5
1.2 - Quelles sont les méthodes de détections existantes?	6
1.2.1 - Méthodes colorimétriques	7
1.2.2 - Méthodes utilisant la chimiluminescence	8
1.2.2.1 - Méthode luminol - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - CU <sup>++</sup>	8
1.2.2.2 - Méthode luminol - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Hémine	10
1.2.2.3 - Méthode H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - TCPO	10
1.2.3 - Méthodes utilisant la fluorométrie	11
1.2.3.1 - Méthode à la scopolétine	11
1.2.3.2 - Méthode de Lazrus	11
1.3 - Quels sont les niveaux de concentrations relevés jusqu'ici?	13
 <b>2 - Adaptation et mise au point de la méthode de détection de Lazrus</b>	<b>15</b>
2.1 - Construction et calibrage d'un générateur de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en phase gazeuse	15
2.1.1 - Description du générateur	15
2.1.2 - Calibrage du générateur	17
2.2 - Description du système de détection par spectroscopie de fluorescence	19
2.2.1 - Description du système de circulation des réactifs	20
2.2.2 - Description de la partie optoélectronique	22
2.3 - Résultats obtenus en atmosphère contrôlée	26

2.3.1 - Droite de calibration	27
2.3.2 - Influence du pH sur le signal de fluorescence	28
2.3.3 - Stabilité de la solution de peroxydase	29
2.3.4 - Interférences	30
<b>3 - Développements futurs</b>	<b>31</b>
3.1 - Amélioration de la limite de détection	31
3.2 - Utilisation de réactifs non-enzymatiques	32
3.3 - Application possible au dosage du formaldéhyde	34
<b>BIBLIOGRAPHIE DU PREMIER CHAPITRE</b>	<b>35</b>

\*\*\*\*\*

**CHAPITRE II : EVALUATION DE LA CAPACITE D'UN ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE A DOSER SELECTIVEMENT LE DIOXYDE D'AZOTE**

<b>1 - Préambule</b>	<b>43</b>
<b>2 - Présentation de l'analyseur</b>	<b>44</b>
2.1 - Description et principe de fonctionnement du LMA-3	44
2.2 - Influence des conditions de travail	46
2.3 - Autonomie	46
2.4 - Caractéristiques	46
<b>3 - Tests préliminaires. Interférences de l'ozone et des principales espèces azotées de l'atmosphère</b>	<b>46</b>
3.1 - Introduction	46
3.2 - Linéarité de la réponse du LMA-3 au NO <sub>2</sub>	48
3.3 - Influence de la température	52
3.4 - Préparation et essai d'une solution de luminol	53
3.5 - Interférences de HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> et NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	54
3.6 - Interférence de l'ozone seul	54
3.7 - Interférence du PAN	57
<b>4 - Test du LMA-3 avec des mélanges NO<sub>2</sub> - O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> - PAN</b>	<b>60</b>
4.1 - Test du LMA-3 avec un mélange NO <sub>2</sub> - O <sub>3</sub>	60
4.2 - Test du LMA-3 avec un mélange PAN - NO <sub>2</sub>	63

**5 - Essais de pièges capables d'éliminer les interférences dues à l'ozone et au PAN sur le LMA-3** 67

5.1 - Cas du PAN	67
5.1.1 - Solutions envisageables	67
5.1.2 - Description du piège Scintrex	68
5.1.3 - Essai du piège Scintrex avec le NO <sub>2</sub>	69
5.1.4 - Essai du piège Scintrex avec le PAN	70
5.2 - Cas de l'ozone	71
5.2.1 - Description et test de différents pièges	71
5.2.2 - Effet du piège sur des mélanges ozone - dioxyde d'azote	74
5.2.3 - Conclusion	79

**BIBLIOGRAPHIE DU DEUXIEME CHAPITRE** 81

\*\*\*\*\*

**CHAPITRE III : ELABORATION D'UN SYSTEME DE DETECTION AUTOMATISE DES PRINCIPALES ESPECES AZOTEES DE L'ATMOSPHERE SUR BASE HORAIRE**

<b>1 - Introduction</b>	85
<b>2 - l' AC30M</b>	86
2.1 - Description et principe de fonctionnement	86
2.2 - Réponses aux sources de polluants	89
2.2.1 - Le PAN	89
2.2.2 - L'acide nitreux	90
2.2.3 - L'acide nitrique	92
2.2.4 - Le nitrate d'ammonium	93
<b>3 - Modifications apportées à l'appareil commercial</b>	95
3.1 - Pourquoi modifier l'appareil?	95
3.2 - Etude bibliographique concernant la modification des analyseurs d'oxydes d'azote	95
3.3 - Description de l'AC30M modifié	100
3.4 - Performances obtenues après modification de l'analyseur	101
3.5 - Nouvelles modifications	103
3.6 - Résultats obtenus	104
<b>4 - Description du système de dosage automatisé</b>	108

4.1 - Principe de fonctionnement	108
4.2 - Le module pilote	110
4.3 - Perspectives	110

<b>BIBLIOGRAPHIE DU TROISIEME CHAPITRE</b>	112
--	-----

<b>ANNEXES DU TROISIEME CHAPITRE</b>	114
--------------------------------------	-----

\*\*\*\*\*

**CHAPITRE IV : CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA MODELISATION DU COMPORTEMENT PHYSICOCHIMIQUE DES POLLUANTS SECONDAIRES DE LA TROPOSPHERE. NOTION D'ISOPLETHS GENERALISES ET APPLICATION A LA STRATEGIE DE CONTROLE DES OXYDANTS PHOTOCHEMIQUES**

<b>1 - Description du modèle</b>	119
1.1 - Généralités	119
1.2 - Le modèle	121
1.3 - Données d'entrée du modèle	122
1.4 - Formulation mathématique du modèle	124
1.5 - Les mécanismes	124
<b>2 - Modélisation du comportement du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse dans l'atmosphère</b>	126
2.1 - Préambule	126
2.2 - Mise au point préliminaire concernant la modélisation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	127
2.3 - Première approche de la simulation du comportement de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	129
2.4 - Etude des facteurs contrôlant le comportement de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	133
2.4.1 - L'option DEPOSITION	133
2.4.2 - L'option DILUTION	134
2.4.3 - L'option EMISSION	136
2.4.4 - Variation du rapport R = HC / NO <sub>x</sub>	137
2.4.5 - Prise en compte de NO <sub>x</sub> aloft	137
2.4.6 - Variation conjuguée de NO <sub>x</sub> aloft et des émissions matinales de NO <sub>x</sub>	139
2.4.7 - Influence du formaldéhyde sur la formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	139
2.5 - Conclusion	141
<b>3 - Conséquences des mesures surévaluées du dioxyde d'azote en matière de modélisation</b>	142
<b>4 - Isopleths d'un genre nouveau</b>	146

4.1 - Qu'est ce qu'un diagramme isopleth?	146
4.2 - A quoi servent-ils?	146
4.3 - Isopleths $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	148
<b>5 - Conclusion</b>	<b>153</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE DU QUATRIEME CHAPITRE</b>	<b>154</b>
<b>ANNEXE DU QUATRIEME CHAPITRE</b>	<b>156</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>159</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

De tout temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie quotidienne. L'avènement de l'ère industrielle, toute récente dans l'histoire de l'humanité, a permis d'atteindre un niveau de confort impensable un siècle auparavant.

Mais tout comme le principe des vases communicants, les avantages acquis au fur et à mesure de l'avancement des progrès technologiques ont engendré des inconvénients dans le milieu environnant les sociétés dites de consommation et de loisirs.

Les industries ont rejeté et rejettent encore - en quantité tendant à devenir moindre car une prise de conscience est intervenue - des tonnes de polluants primaires aussi bien dans les airs que dans les eaux, entraînant des phénomènes qui - quoique l'ampleur en soit discutée - n'en sont pas moins devenus potentiellement dangereux pour l'avenir de l'humanité : effet de serre, trou de la couche d'ozone, destruction de la faune et de la flore des mers intérieures, pluies acides, pollution régionale urbaine et industrielle, etc...

La productivité sans cesse croissante de l'agriculture moderne entraîne en contrepartie une pollution des cours d'eau et des nappes phréatiques par les engrais (d'où naissance des lessives sans phosphates).

Les moyens de transport, développés à l'infini en un siècle seulement, contribuent pour une large part au smog photochimique : phénomène dû aux émissions de polluants primaires (hydrocarbures et oxydes d'azote), réagissant entre-eux sous l'effet des radiations ultra-violettes solaires pour donner les oxydants photochimiques dont le plus notoire est l'ozone.

Le smog, contraction de deux mots anglais : fog (brouillard) et smoke (fumée) et ces polluants primaires sont à l'origine de déprédations diverses auxquelles nous sommes parfois habitués (façades des immeubles des grandes artères) ou qui sont quelquefois choquantes (tonnes de poissons flottants morts sur la Seine après un gros orage et donc un lessivage des chaussées) et également d'effets néfastes sur la santé des habitants des villes particulièrement prédisposées aux problèmes de pollution (taux élevé de maladie du système respiratoire à Mexico par exemple).

L'environnement est donc devenu, de fait, un sujet d'actualité et un nombre croissant d'équipes cherchent à intégrer cette discipline dans leur thématique de recherche, ce qui ne peut qu'être bénéfique pour l'avenir.

Ce mémoire, vous l'aurez deviné, apporte une contribution, certes mineure, mais cependant effective aux efforts menés par des milliers de chercheurs dans le monde dans le but de lutter contre la dégradation de notre environnement.

La première partie traite de l'adaptation d'une méthode de mesure du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse dans l'atmosphère,  $H_2O_2$  étant le principal oxydant photochimique (avec l'ozone) responsable de la transformation du dioxyde de soufre en acide sulfurique, composé fortement impliqué dans l'acidification des pluies.

L'antépénultième chapitre est consacré au test approfondi d'un analyseur de  $\text{NO}_2$  (i.e. : réponse aux polluants susceptibles d'interférer avec la mesure du dioxyde d'azote) et aux solutions préconisées pour remédier aux problèmes que nous avons mis en évidence.

La partie suivante est plus ambitieuse puisqu'elle résume les efforts menés dans le but de mettre au point un système de détection automatisé de diverses espèces azotées de l'atmosphère, nécessitant la modification d'un analyseur d'oxydes d'azote, déjà testé dans notre équipe, en vue de le rendre plus sensible.

Enfin les travaux de simulation numérique réalisés conjointement à la partie pratique constituent le dernier chapitre de ce mémoire, chapitre assez varié car y sont abordés des sujets très différents tels que les facteurs influençant la modélisation du comportement du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse dans l'atmosphère, l'effet de mesures surévaluées du dioxyde d'azote sur les résultats des simulations et enfin une notion nouvelle: celle des diagrammes isopleths généralisés, outil pouvant permettre d'affiner les stratégies de contrôle de la pollution photo-oxydante.

## CHAPITRE I

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX  
CONCERNANT LE PEROXYDE D'HYDROGENE.  
REALISATION D'UN SYSTEME PERMETTANT DE  
DOSER  $H_2O_2$  ET LES PEROXYDES PAR  
SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE.**

# 1. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 - POURQUOI S'INTERESSER A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ?

La communauté scientifique mondiale étudie depuis fort longtemps et à juste titre l'effet toxique produit par l'ozone sur les plantes et les arbres et les conséquences de fortes concentrations de ce corps sur l'homme. On connaît donc maintenant beaucoup mieux les dommages que peut occasionner cet oxydant. C'est pour cela, entre autres raisons, que l'on considère l'ozone comme une référence pour juger de la qualité de l'air d'une ville.

Jusqu'au début des années 1980, on s'était fort peu préoccupé du rôle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui pourtant est produit dans l'atmosphère par voie photochimique tout comme l'ozone. La raison essentielle était le manque de moyen de mesures fiables de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'atmosphère et cette lacune, comblée depuis quelques années a permis à de nombreuses équipes d'étudier plus en détail le rôle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Avant d'insister sur ce rôle, il faut rappeler que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un polluant secondaire qui se forme dans les basses couches de l'atmosphère et qui est le résultat de l'action de la partie UV du spectre solaire sur les polluants primaires issus en grande partie des phénomènes de combustion. Ces polluants primaires, appelés précurseurs, sont des hydrocarbures non-méthaniques et des oxydes d'azote provenant essentiellement des pots d'échappement et des cheminées d'usines. Il réagissent entre eux dans l'atmosphère sous l'influence des radiations énergétiques du soleil, initiant des réactions photochimiques conduisant, entre autre, à la formation de l'ozone et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a donc été reconnu comme un oxydant pouvant altérer sérieusement la qualité de l'air et ceci essentiellement par le truchement de sa réaction très rapide avec le dioxyde de soufre responsable de la formation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en phase aqueuse. Le SO<sub>2</sub> provient surtout du soufre contenu dans les combustibles et sa transformation en acide sulfurique conduit au phénomène des pluies acides impliquant la phase liquide car H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est très soluble et on le retrouve donc dans les gouttelettes de nuages, les brouillards et les précipitations. Cette acidité des aérosols et des pluies est un problème capital pour l'environnement car elle endommage les forêts, les lacs, s'attaque à la faune et la flore et également aux matériaux de construction. On sait aussi que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provoque des dommages directs aux plantes et aux arbres avec lesquels il entre en contact: Mac RAE (1985); MASUCH (1986); MÖLLER (1989); TANKARA (1982); TANKARA (1985).

Ces dégâts provoqués par le peroxyde d'hydrogène pourraient être minimes si les concentrations de ce corps n'étaient pas plus fortes que celles trouvées en zone urbaine mais des travaux récents ( BECKER, 1990 et SIMONAITIS, 1991 ) ont pour la première fois mis à jour un problème grave: la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase gazeuse par réaction de l'ozone sur des alcènes naturels tels que l'isoprène ou les terpènes que produit la végétation. Cette formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélérerait le processus de dégradation des forêts. Ce phénomène a été détecté par JACOB (1987) qui a mesuré des concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus fortes au sein d'une forêt que sur son périmètre.

Plus grave: le peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées est d'après YOSHIZUMI (1984) responsable d'irritation des yeux à Tokyo pendant les étés 1973 et 1975.

Outre la production de l'acide sulfurique,  $H_2O_2$  est une source de radicaux  $OH\cdot$ , ceux-ci jouant un rôle très important dans la chimie atmosphérique. En effet, pour une longueur d'onde inférieure à 380 nm,  $H_2O_2$  se photolyse et donne deux radicaux  $OH\cdot$  (HEIKES, 1984).

Une autre raison rendant l'étude de  $H_2O_2$  intéressante réside dans le fait que  $H_2O_2$  est un traceur de la pollution photo-oxydante et son étude doit permettre d'améliorer les connaissances dans le cadre d'études de simulation de modèle. Ces modèles ont pour but d'être utilisés comme outils interprétatifs et également comme modèles scénarii afin de pouvoir mettre sur pied une stratégie de contrôle de la pollution basée sur la réduction des émissions de précurseurs (oxydes d'azote et hydrocarbures non-méthaniques).

Le rôle du peroxyde d'hydrogène n'est donc, pour les raisons énoncées ci-dessus, pas négligeable et c'est sans doute pour cela que les méthodes de détection de  $H_2O_2$  en phase aqueuse ou gazeuse se sont multipliées au cours de ces dernières années.

## 1.2 - QUELLES SONT LES METHODES DE DETECTION EXISTANTES ?

Nous nous limiterons ici à citer les principales méthodes de mesure de  $H_2O_2$  en phase gazeuse. L'énumération exhaustive des techniques utilisées pour doser  $H_2O_2$ , aussi bien en phase aqueuse que gazeuse, serait fastidieuse car il existe des dizaines d'articles décrivant des méthodes trop peu sensibles (essentiellement en phase aqueuse).

Notre but n'est pas de classer ces méthodes par ordre de valeur mais de dégager une technique permettant de répondre à un certain nombre de critères que nous nous étions fixés. Ces critères sont les suivants :

- Sélectivité: la méthode doit être libre d'interférence par les très nombreux produits présents dans l'atmosphère.
- Seuil de détection: il doit être approprié aux concentrations de peroxyde d'hydrogène rencontrées dans l'atmosphère.
- Linéarité de la réponse sur toute l'étendue de la gamme de mesure.
- Mise en oeuvre facile ne nécessitant pas de manipulation ni de traitement fastidieux par des réactifs divers, sources possible d'erreurs.
- Résolution temporelle adaptée à des mesures sur le terrain.

Les techniques existantes peuvent être scindées en quatre groupes :

- *Colorimétrie*
- *Chimiluminescence*
- *Fluorescence*
- *Absorption à diode laser accordable.*

D'autres techniques décrites dans la littérature comme par exemple celle de HANST (1982) utilisent la spectroscopie IR à transformée de Fourier pour doser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sa limite de détection est de 40 ppb, ce qui rend cette technique totalement inapte à doser le peroxyde d'hydrogène dans l'atmosphère, où il est beaucoup moins concentré.

Parmi les quatre techniques citées précédemment, une seule est capable de mesurer la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> directement en phase gazeuse. Les trois autres nécessitant un passage en phase aqueuse. Cette technique décrite pour la première fois par SLEMR (1986) est bien sûr d'une grande spécificité car la spectroscopie d'absorption à diode laser accordable est caractérisée par une grande résolution spectrale et permet de se caler très précisément sur une bande d'absorption de la molécule visée, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en l'occurrence. Les mesures sont donc en principe exemptes d'interférences. Toutefois, la limite de détection de 0,3 ppb (un peu trop élevée) et le coût de l'appareillage (lui aussi trop élevé) ne cadrent ni avec les impératifs d'une campagne de mesures sur le terrain ni avec les moyens financiers disponibles.

Les trois techniques les plus couramment utilisées sont les suivantes:

### 1.2.1 - LES METHODES COLORIMETRIQUES

Ces méthodes reposent sur le même principe : le peroxyde d'hydrogène forme en milieu acide des complexes colorés avec par exemple des cations comme :  
Ti<sup>4+</sup> ou Co<sup>2+</sup>

La méthode qui fut utilisée le plus, est celle de BOBINER (1961) reprise par BUFALINI (1972) et PILZ (1974). Elle repose sur la mesure, par un spectrophotomètre, de l'absorbance à 410 nm de l'acide pertitanique en milieu acide, formé selon la réaction :



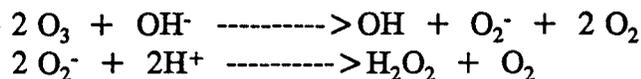
Bien que la limite de détection ait été nettement améliorée entre 1961 et 1974 et ceci à cause de la qualité croissante des spectrophotomètres utilisés, elle reste toutefois nettement insuffisante pour le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Une technique plus récente est basée sur la formation d'un complexe coloré obtenu par action du sel sodique du N-éthyl N-sulfopropyl aniline (ALPS) sur le -4,3 aminoantipyrène (4-AAP) en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de peroxydase (BROOKS, 1984).

Cette technique présente un seuil de détection de 5ppb toujours trop élevé étant donné que les plus récentes études sur le terrain (on le verra dans la partie suivante) s'accordent pour observer des concentrations de l'ordre du ppb ou moins.

De plus, ces méthodes avaient une faiblesse car elles impliquent toutes le passage de l'air analysé dans un barboteur dont le rôle est de faire passer en solution aqueuse le peroxyde d'hydrogène présent dans l'atmosphère. Outre la difficulté d'automatiser cette opération, la préconcentration nécessaire à l'analyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pose d'autres problèmes qu'ont soulevés HEIKES (1984) et ZIKA et SALTZMAN (1982). En effet, ces deux

groupes de chercheurs ont montré que  $H_2O_2$  était produit artificiellement dans les solutions pièges aqueuses. ZIKA et SALTZMAN ont attribué cet effet à des réactions impliquant l'ozone et ses produits de décomposition en solution aqueuse, ce qui conduirait à la formation de  $H_2O_2$  selon les réactions suivantes :



HEIKES a attribué la variation de rendement de  $H_2O_2$  dans des séries de solutions pièges aqueuses non seulement à l'interférence positive due aux réactions de  $O_3$  en solution mais aussi à l'interférence négative due au dioxyde de soufre en solution.

D'autres méthodes ont été proposées par la suite et notamment celle de HARTKAMP (1987) fondée sur la réaction entre  $H_2O_2$  sur la pyridine -2,6- dicarboxylic acide et le vanadate (V) en solution acide. Le complexe rouge-orange formé absorbe à 432 nm. L'auteur ne cite pas d'interférence mais la limite de détection de 0,4 ppb est encore trop faible.

HARTKAMP décrit un système de captation qui permet le mélange des réactifs avec les molécules de  $H_2O_2$  gazeux et propose ainsi une mesure en continu de  $H_2O_2$  gazeux mais signale lui-même qu'il faudra trouver des complexes qui absorbent encore plus fortement pour abaisser la limite de détection.

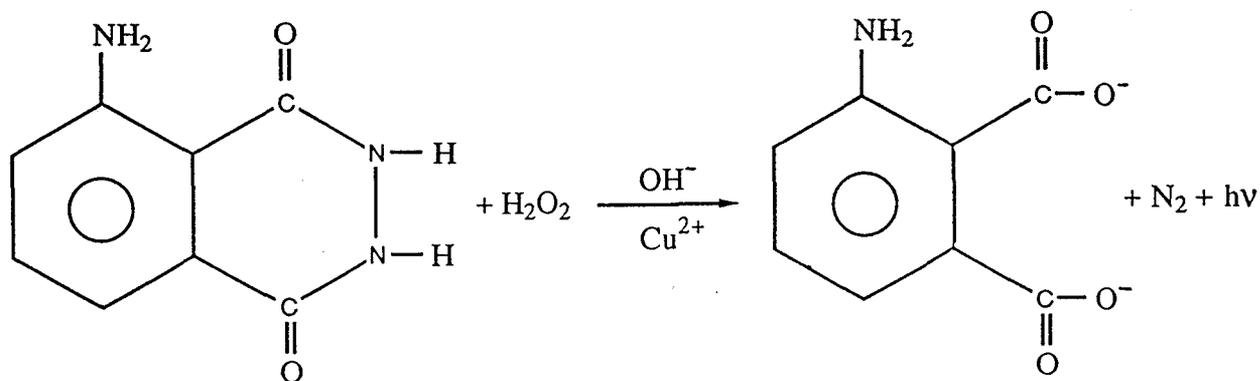
Une méthode de captation différente a été proposée par POSSANZINI (1989) qui utilise des dénudeurs annulaires. Cette technique étant fastidieuse et très difficilement automatisable n'a été reprise par aucune autre équipe.

### **1.2.2 - LES METHODES UTILISANT LA CHIMILUMINESCENCE**

La toute première méthode utilisant la chimiluminescence a été décrite par KOK (1978). Par la suite, plusieurs variantes ont été proposées: elles portent principalement sur deux choses: la méthode de captation des molécules gazeuses de  $H_2O_2$  et la réaction amenant la chimiluminescence. Toutes ces méthodes reposent sur la mesure de l'intensité lumineuse émise par une réaction chimiluminescente impliquant  $H_2O_2$ . Le signal est capté par le truchement d'un photomultiplicateur et permet d'accéder directement à la concentration du produit réagissant. Généralement, la sensibilité théorique est limitée par la pureté des réactifs employés : des traces d'impuretés provoquent un bruit de fond important.

#### **1.2.2.1 - METHODE LUMINOL - $H_2O_2$ - $Cu^{++}$**

Employée par KOK (1978), HEIKES (1982), DAS (1982) (1983), KELLY (1979), IBUSUKI (1983), elle est fondée sur l'oxydation du luminol (- 5 amino - 2,3 dihydro - 1,4 phtalazinedione) par  $H_2O_2$  catalysé par les ions cuivriques  $Cu^{++}$ . La réaction impliquée est la suivante :



La figure 1 montre le montage expérimental de KOK:

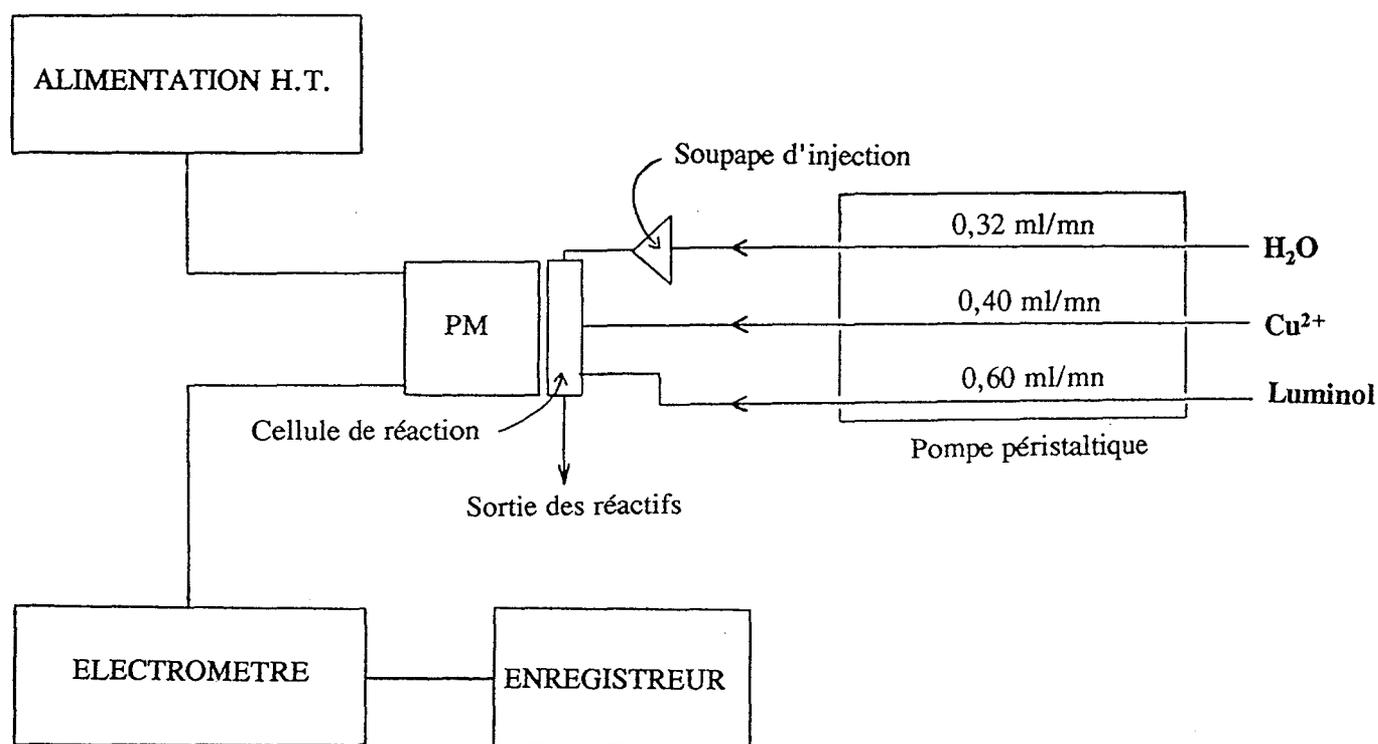


Figure 1 : montage expérimental de la méthode luminol  $H_2O_2$   $Cu^{2+}$

Les caractéristiques de la méthode sont les suivantes :

- seuil de détection: 1 ppb
- reproductibilité: + ou - 4% au voisinage de 20 ppb
- réponse linéaire de 1 ppb à 1 ppm
- KOK n'a pas fait mention d'interférences mais nous verrons plus loin qu'il en existe.

### 1.2.2.2 - METHODE LUMINOL - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - HEMINE

Cette méthode décrite par YOSHIZUMI (1984) reprend celle de KOK mais utilise un catalyseur différent : l'hémine qui est un chlorate d'hématine . L'hématine est un protéide ferrugineux qui constitue le groupement chimique constitutif de l'hémoglobine oxydée. Les caractéristiques de cette technique sont les suivantes :

- seuil de détection: 0,1 ppb
- réponse linéaire de 0,1 à 29 ppb
- interférence de l'ozone, Fe<sup>3+</sup> , Mn<sup>2+</sup>
- interférences dues à SO<sub>2</sub> éliminées si pH > 10

Cette méthode a été très peu employée et n'a été reprise par aucune équipe de chercheurs.

### 1.2.2.3 - METHODE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - TCPO

Décrite initialement par SCOTT (1980), la technique repose sur la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le bis - (2,4,6 - trichlorophényl) oxalate (TCPO) donnant un peroxyoxalate dont on mesure la chimiluminescence. Les échantillons sont injectés en flux continu dans un liquide vecteur constitué d'un mélange d'eau, d'acétonitrile et de pérylène qui joue le rôle de catalyseur de réaction.

Cette méthode est très influencée par les paramètres expérimentaux (concentrations des réactifs, pH, temps de mesure). De plus, les réactifs sont instables et on utilise un mélange de solvants non aqueux corrosifs.

KLOCKOW (1986) et JACOB (1986) ont réactualisé cette méthode en modifiant la technique de captation des molécules gazeuses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Auparavant, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passait en solution aqueuse par barbotage. JACOB a mis au point un système utilisant un piège froid (-45°C) pour capter les molécules gazeuses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, évitant ainsi les problèmes occasionnés par un barbotage. La limite de détection annoncée est de 30 ppt. Le temps d'échantillonnage est de soixante minutes (JACOB, 1990).

Depuis quelques années, la mesure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par chimiluminescence a été délaissée car de nombreuses interférences ont été décelées: l'oxygène dissous, le dioxyde de soufre, l'ozone, le PAN et les cations métalliques (Fe<sup>3+</sup> , Mn<sup>2+</sup>) sont des interférants. IBUSUKI (1983) a montré que Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup> ont un effet inhibiteur sur la réaction du système luminol - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Cu<sup>++</sup>. De plus, les résultats sont très influencés par les paramètres expérimentaux (LAZRUS et KOK, 1985). Cette technique n'est toutefois pas abandonnée car certaines équipes comme celle de KUMAR (1991) améliorent encore la technique et l'automatisent (limite de détection de 0,1 ppb). La méthode que l'on retrouve maintenant le plus souvent est celle adoptée par KOK; utilisant la spectroscopie de fluorescence, elle a d'abord été mise au point pour une mesure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase aqueuse (LAZRUS, 1985) puis adoptée pour des mesures en phase gazeuse.

### 1.2.3 - LES METHODES UTILISANT LA FLUOROMETRIE

A titre de rappel: le phénomène de fluorescence se produit lorsqu'on excite les atomes d'un corps fluorescent par les photons d'une réaction. Si l'excitation est une radiation ultra-violette, les atomes réémettent à une longueur d'onde supérieure.

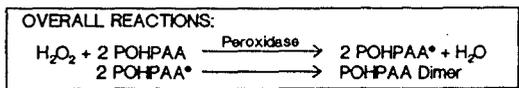
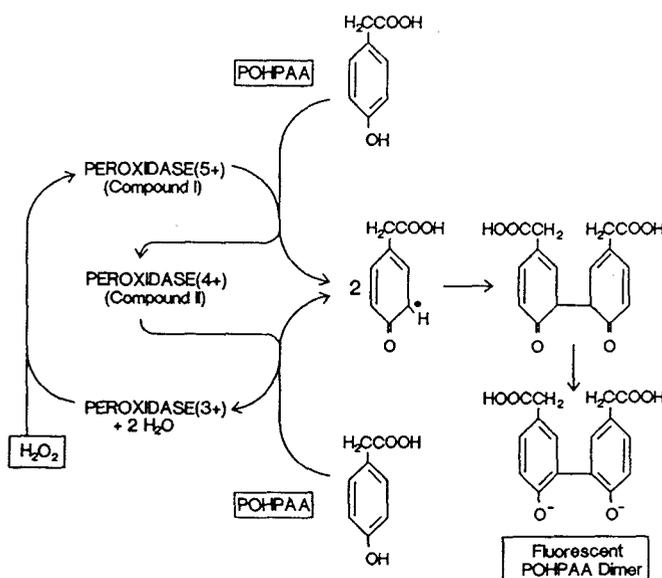
#### 1.2.3.1 - METHODE A LA SCOPOLETINE

Décrite par PERSCHKE (1961) puis par ZIKA et ZELMER (1982), cette méthode est fondée sur l'oxydation catalytique de la scopolétine en milieu tamponné à pH 7. La scopolétine (-6 méthyl -7 hydroxyl -1,2 benzopyrène) réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence d'un catalyseur constitué de phénol et de peroxydase de raifort. La fluorescence de la scopolétine excitée décroît en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission sont respectivement centrées sur 365 et 490 nm. La limite de détection est de 0,07 ppb mais la procédure de dosage est complexe et comporte de multiples étapes. De plus, la publication de ZIKA et ZELMER n'est pas parue dans la littérature ouverte.

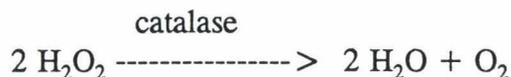
#### 1.2.3.2 - METHODE DE LAZRUS

Cette méthode formulée à l'origine par GUILBAUT (1968) a été développée et adaptée pour des mesures en continu du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse par LAZRUS (1986). Elle constitue maintenant la référence pour l'analyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par fluorescence UV tant en phase aqueuse que gazeuse.

Cette technique est fondée sur la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'acide parahydroxyphénylacétique (POHPA) en présence de la horseradish peroxydase, une enzyme extraite du raifort, qui forme le dimère du POHPA. Le mécanisme de cette réaction catalysée par la peroxydase et proposé par MILLER (1988) est le suivant:



La peroxydase agissant également sur les peroxydes organiques, il sera nécessaire de procéder en deux étapes : d'une part, un premier échantillon est traité avec une enzyme détruisant sélectivement le peroxyde d'hydrogène : la catalase, suivant la réaction :



Cette solution reçoit alors le POPHA et la peroxydase. De cette manière, on détecte uniquement les peroxydes organiques. D'autre part, un second échantillon subit le même traitement mais sans ajout de catalase. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est obtenue en effectuant la différence entre les deux dosages.

Le dimère formé transite par une cellule de fluorescence dans laquelle il est excité par un flux de photons de longueur d'onde 320 nm. Le dimère fluoresce avec un maximum à 400 nm. Le signal est recueilli par un photomultiplicateur, amplifié, filtré puis enregistré. Cette intensité lumineuse est directement proportionnelle à la concentration du peroxyde présent dans l'échantillon d'air analysé. Les caractéristiques de la méthode de LAZRUS sont les suivantes :

- limite de détection de 0,02 ppb
- réponse linéaire jusqu'à 30 ppb
- le coefficient d'incertitude est de 0,5 % à 2,5 ppb
- le signal met 30 secondes pour passer de 10 à 90% de sa valeur maximale
- il est important de conditionner soigneusement toute la verrerie que l'on est amené à utiliser.

On n'a pas fait mention d'interférences dues à cette méthode dans la littérature. Les interférences dues aux cations métalliques sont évitées par l'adjonction d' EDTA dans les solutions réactives. Le formaldéhyde inhibe l'interférence avec le  $\text{SO}_2$  et l'utilisation d'une eau ultra pure (de résistivité = 18 Mohms.cm<sup>-1</sup>) évite les interférences dues aux impuretés que l'on trouve dans l'eau distillée.

Voici une liste de publication qui font allusion à la méthode de LAZRUS: DASGUPTA (1985) ; HWANG (1986) ; TANNER (1986) ; HEIKES (1987) ; VAN VALIN (1987) ; OLSZYNA (1988) ; BOATMAN (1989) ; VAN VALIN (1990) ; DAUM (1990 a) ; DAUM (1990 b).

Le principe est toujours celui décrit par LAZRUS, la seule différence portant sur la manière de capter le peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse pour le faire passer en solution aqueuse.

SAKUGAWA (1987) a montré qu'en piégeant  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un barboteur, on obtient des résultats toujours supérieurs à ceux obtenus en utilisant un piège cryogénique (-60°C). Ceci est dû à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le barboteur. Ce problème ne se pose pas dans le système de captation décrit par LAZRUS (qui sera décrit au chapitre suivant) qui, brièvement, consiste à mélanger l'air et les réactifs dans un serpent.

BELTZ (1987) a comparé deux méthodes: celle de LAZRUS et celle de KLOCKOW (chimiluminescence avec le TCPO) et conclut que les deux méthodes sont aptes à doser  $H_2O_2$  quoique la limite de détection de la méthode de LAZRUS soit meilleure.

Une étude comparative de KLEINDIENST (1988) a été exécutée avec quatre méthodes différentes :

- 1 : SLEMR (1986) - spectroscopie d'absorption laser à diode accordable
- 2 : LAZRUS (1986) - fluorescence UV
- 3 : KOK (1978) - chimiluminescence
- 4 : HWANG (1986) - fluorescence UV.

Les conclusions de cette intercomparaison menée par Kleindienst sont les suivantes :

- les quatre techniques sont aptes à mesurer  $H_2O_2$
- les techniques ayant la meilleure limite de détection sont celles utilisant la fluorescence
- interférence de l' ozone pour 3 et 4
- interférence du dioxyde de soufre pour 3
- mesures possible des peroxydes organiques par les techniques 2 et 4
- pas d'interférence pour 1 et 2

La méthode de détection décrite par LAZRUS semble donc être la plus appropriée pour le dosage de  $H_2O_2$  en phase gazeuse.

### **1.3 - QUELS SONT LES NIVEAUX DE CONCENTRATIONS RELEVÉS JUSQU'ICI ?**

Nous avons voulu réaliser une étude bibliographique complète des mesures de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse réalisés dans le monde et ceci pour en retirer les renseignements relatifs, premièrement aux niveaux de concentrations et deuxièmement aux variations diurnes, saisonnières et même en fonction de la latitude.

Nous avons constaté que de telles mesures ne s'effectuaient régulièrement que depuis 1984 et que les mesures faites auparavant étaient entachées de grosses erreurs dues à la formation de  $H_2O_2$  dans les collecteurs à partir d'ozone présent dans l'air: HEIKES (1984) ; YOSHIZUMI (1984) ; HEIKES (1982) ; ZIKA (1982) ; SAKUGAWA (1987).

Les mesures sont présentées sous la forme d'un tableau (figure 2) indiquant le site de mesure, la période pendant laquelle elles ont été effectuées, la méthode de détection employée, les niveaux de concentrations mesurés en ppb et enfin le nom de l'auteur de la publication. Ce tableau regroupe les valeurs que l'on trouve dans une publication récente de SAKUGAWA (1990) plus d'autres que nous avons trouvées dans la littérature.

De plus il ressort de toutes ces mesures que les concentrations mesurées de peroxyde d'hydrogène semble suivre ces quelques lois :

-Minima la nuit, maxima le jour

-Dépendance saisonnière:  $H_2O_2$  est plus élevé en été qu'en hiver, ceci a été confirmé par des mesures de  $H_2O_2$  effectuées en prélevant des carottes de glace dans les régions polaires et en analysant les concentrations de  $H_2O_2$  suivant la saison: (NEFTEL, 1984).

-Une dépendance en fonction de la latitude a été détectée sur le continent américain :  $H_2O_2$  augmente quand on descend vers le Sud.

Site de mesure	Période de mesure	Méthode employée	Concentrations mesurées en ppb	Auteur
Riverside, CA Hoboken, NJ	Été 1970	Colorimétrie	40-180	BUFALINI, 1972
Claremont, Riverside, bassin de L.A., CA	Été 1977	Barboteur, serpentín chimiluminescence	10-30	KOK, 1978
Boulder, CO	Février 1978	Barboteur chimiluminescence	0,3-3	KELLY, 1979
Bombay, Inde	1980	Barboteur chimiluminescence	0,01-1,2	DAS, 1983
Arizona	1981	Barboteur chimiluminescence	< 4	FARMER, 1982
Elmina, NY	Octobre 1984	Serpentin - fluorescence	1,3-2,7 (niveau nuage)	CALVERT, 1985
Dortmund, RFA	Octobre 1984 - Juillet 1985	Piège froid chimiluminescence	< 0,22	JACOB, 1986
Ontario, Canada	Été 1984 Été 1985	ALDLA	< 0,3-2,1 (LD=0,3)	SLEMR, 1986
Upton, NY	Aout 1985	Barboteur fluorescence	< 0,1-2,0	TANNER, 1986
Delaware, Ohio Whiteface Mountain	Aout 1984 Juillet et Septembre 1984	Serpentin - fluorescence	0,2-2,4 0,2-2,8 moyenne juillet : 0,98 sept. :0,41	KOK, 1986
USA côte Est 30° N-44° N	Automne 1984	Serpentin - fluorescence	< 0,2-4,1 (150 à 3700 m)	HEIKES, 1987
Los Angeles, CA	Été - Automne 1985	Piège froid - fluorescence	0,02-1,2	SAKUGAWA, 1987
USA - centre 29° N - 40° N	Février 1987	Serpentin - fluorescence	< 0,1-1,0 Niveau 1700 à 2600 m	VAN VALIN, 1987
Research Triangle Park NC, USA	Juin 1986	Méthode variées	< 2,5	KLEINDIENST, 1988
Whitotop Mountain VA, 1689 m	Été 1986  Automne 1986	Serpentin - fluorescence	< 0,02-2,6 moyenne:0,8 < 0,02-0,57 moyenne:0,15	OLSZYNA, 1988
Rome	Janvier - Mars 1988	Colorimétrie - dénudeur	< 0,20	POSSANZINI, 1988
Caroline, USA	Janvier - Mars 1986	Serpentin - fluorescence	< 0,2-2,4 (nuage)	BARTH, 1989
USA centre 29° N - 40° N	1987	Serpentin - fluorescence	< 0,3-4,8 (nuage, 1450 et 2450 m)	BOATMAN, 1989

Site de mesure	Période de mesure	Méthode employée	Concentrations mesurées en ppb	Auteur
Whiteface Mountain NY 1500m (site A)	Eté 1986 Eté 1987	Serpentin - fluorescence	86: <2,8 moyenne site A:0,7 87: <6,1 moyenne site A:1,0	MEAGHER, 1990
Whitetop Mountain VA 1700m (site B)			86: <2,6 moyenne site B:0,8 87: <2,5 moyenne site B:0,9	
Los Angeles, CA	1985 - 1988	Piège froid - fluorescence	0,03-2,04	SAKUGAWA, 1990
Sud de la G.B.	Avril 1987	Serpentin - chimiluminescence	<1,8	DOLLAND, 1989
Sud-Est USA	Juin 1987	Serpentin - fluorescence	0,6-3,6 (de 0 à 4 km)	VAN VALIN, 1990
USA centre	Juin 1987	Serpentin - fluorescence	<0,2-7 (de 0 à 5,5 km)	DAUM, 1990 a
Whiteface Mountain	Eté 1986 Eté 1987	Serpentin fluorescence	86: <2,7 moyenne 0,6 87: <6,1 moyenne 0,8	MOHNEN, 1989
Ohio centre	Juin 1987 et Mai 1988	Serpentin - fluorescence	<0,4-6	DAUM, 1990 b
Bahia (Brésil)	Mars - Avril 1988	Piège froid - chimiluminescence	0,2-3,9	JACOB, 1990
Manchester (GB)	Avril 1988	Serpentin - fluorescence	0,08-0,12	GALLAGHER, 1990
Rome	Eté 1988	Dénudeur - colorimétrie	0,05-1,05	POSSANZINI, 1989
Bombay, Inde	Septembre 1988	Serpentin - chimiluminescence	<3	KUMAR, 1991
NY, USA	Septembre 1989	Serpentin - fluorescence	1,95-3,33	LEE, 1991

Figure 2: tableau récapitulatif des niveaux de concentrations mesurées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## **2 - ADAPTATION DE LA METHODE DE DETECTION DE LAZRUS**

### **2.1 - CONSTRUCTION ET CALIBRAGE D'UN GENERATEUR DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EN PHASE GAZEUSE**

#### **2.1.1 - DESCRIPTION DU GENERATEUR**

Pour pouvoir tester la méthode de détection que nous avons sélectionnée, il fallait arriver à préparer un flux continu de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse, de manière à reproduire les conditions normales d'utilisation de notre technique de dosage. Ce flux contrôlé devrait donc être ajustable et surtout stable dans le temps.

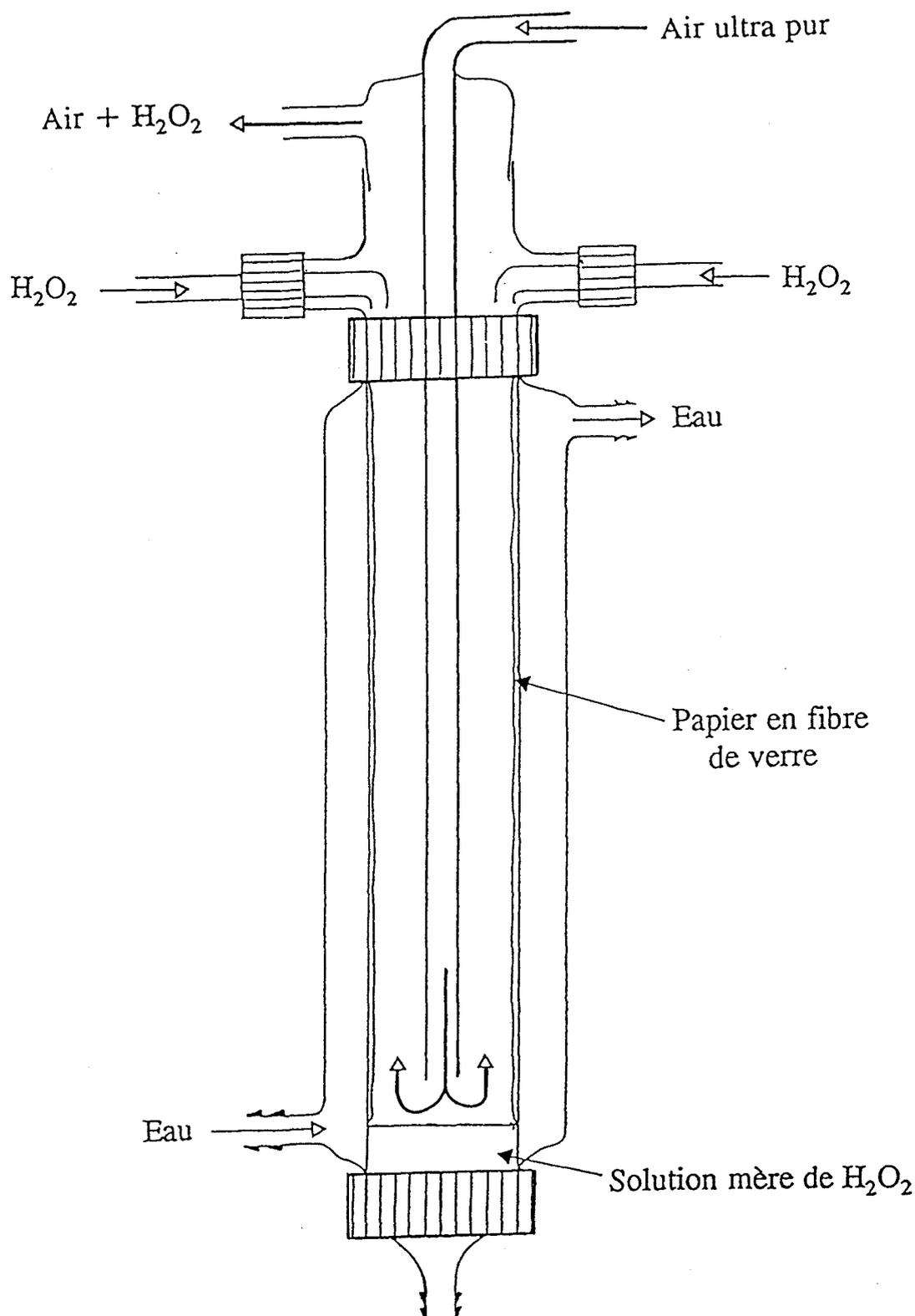


Figure 3: croquis de générateur de  $H_2O_2$  en phase gazeuse

Le générateur (voir figure 3) est un cylindre de verre de diamètre intérieur 32 mm dans lequel circule sur la paroi interne une solution de peroxyde d'hydrogène imprégnant un papier en fibre de verre enroulé contre cette paroi. Un flux contrôlé d'air ultra-pur provenant d'un générateur AADCO 737 arrive par le haut et est envoyé dans le bas du cylindre; au contact du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse, cet air se sature puis ressort par le haut du cylindre.

Le générateur est entouré d'une seconde enveloppe qui permet grâce à une circulation d'eau de thermostatier le système. La solution de peroxyde d'hydrogène ruisselle par quatre entrées situées dans le haut du cylindre intérieur, elle imprègne le papier en fibre de verre puis rejoint la réserve. Une pompe péristaltique permet de renouveler la solution par circulation.

De cette façon, le papier en fibre de verre ne s'appauvrit pas au contact de l'air zéro (ou air ultra-pur) et la concentration du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse à la sortie du générateur ne diminue pas en fonction du temps.

### **2.1.2 - CALIBRAGE DU GENERATEUR**

Pour connaître la concentration du peroxyde d'hydrogène passé en phase gazeuse, on place à la sortie du générateur un barboteur qui capte  $H_2O_2$ , ce composé étant très soluble dans l'eau. Un second barboteur placé en série après le premier permettra de vérifier que la totalité du peroxyde est capté par le premier barboteur.

Les paramètres que l'on pourra faire varier seront le débit d'air zéro, la concentration de la solution mère, le temps de barbotage et le débit de la pompe péristaltique provoquant la circulation de la solution mère. Ce débit est resté fixé à son maximum (30 ml / mn) pour permettre un renouvellement rapide de la solution imprégnant le papier en fibre de verre. La température du générateur est restée constante ( $11,5^\circ C$ ) pendant la durée de l'étalonnage. Elle permet d'éviter une décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène et produit une tension de vapeur bien adaptée de ce produit.

La première méthode de dosage de  $H_2O_2$  capté dans le barboteur que nous avons utilisée est celle de PILZ (1974). Elle consiste à faire barboter l'air sortant du générateur dans  $10\text{ cm}^3$  de réactif de PILZ. Ce réactif est constitué de tétrachlorure de titane en milieu acide. Le peroxyde joue le rôle d'oxydant et on obtient une solution jaune d'acide pertitanique dont on mesure le pourcentage de transmission à 410 nm au moyen d'un spectrophotomètre JOUAN.

Après avoir établi une courbe d'étalonnage, nous avons constaté des concentrations dans le barboteur de l'ordre de  $10^{-5}$  M. Malheureusement, le spectromètre utilisé ne pouvait rendre compte, ni en précision, ni en reproductibilité de concentrations si faibles. En augmentant la concentration de la solution mère ou la durée du barbotage, la sensibilité devenait suffisante mais les concentrations correspondantes de  $H_2O_2$  en phase gazeuse étaient trop élevées et ne correspondaient absolument pas avec les taux de  $H_2O_2$  rencontrés dans l'atmosphère.

La méthode colorimétrique ne convenait donc pas à notre problème d'étalonnage du générateur et nous avons dû envisager d'utiliser une autre méthode de dosage.

Nous nous sommes tournés vers une seconde méthode plus longue à mettre en oeuvre mais plus prometteuse car déjà testée dans notre laboratoire : la polarographie. L'électrode de référence est une électrode au calomel et l'indicatrice est une électrode à goutte de mercure. L'électrolyte convenant le mieux, c'est à dire ayant le domaine

d'électroactivité le plus large, est  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  0,01 M. La barrière cathodique se situe à -2,2 V et le balayage de potentiel s'effectue de 0 à -2 V.

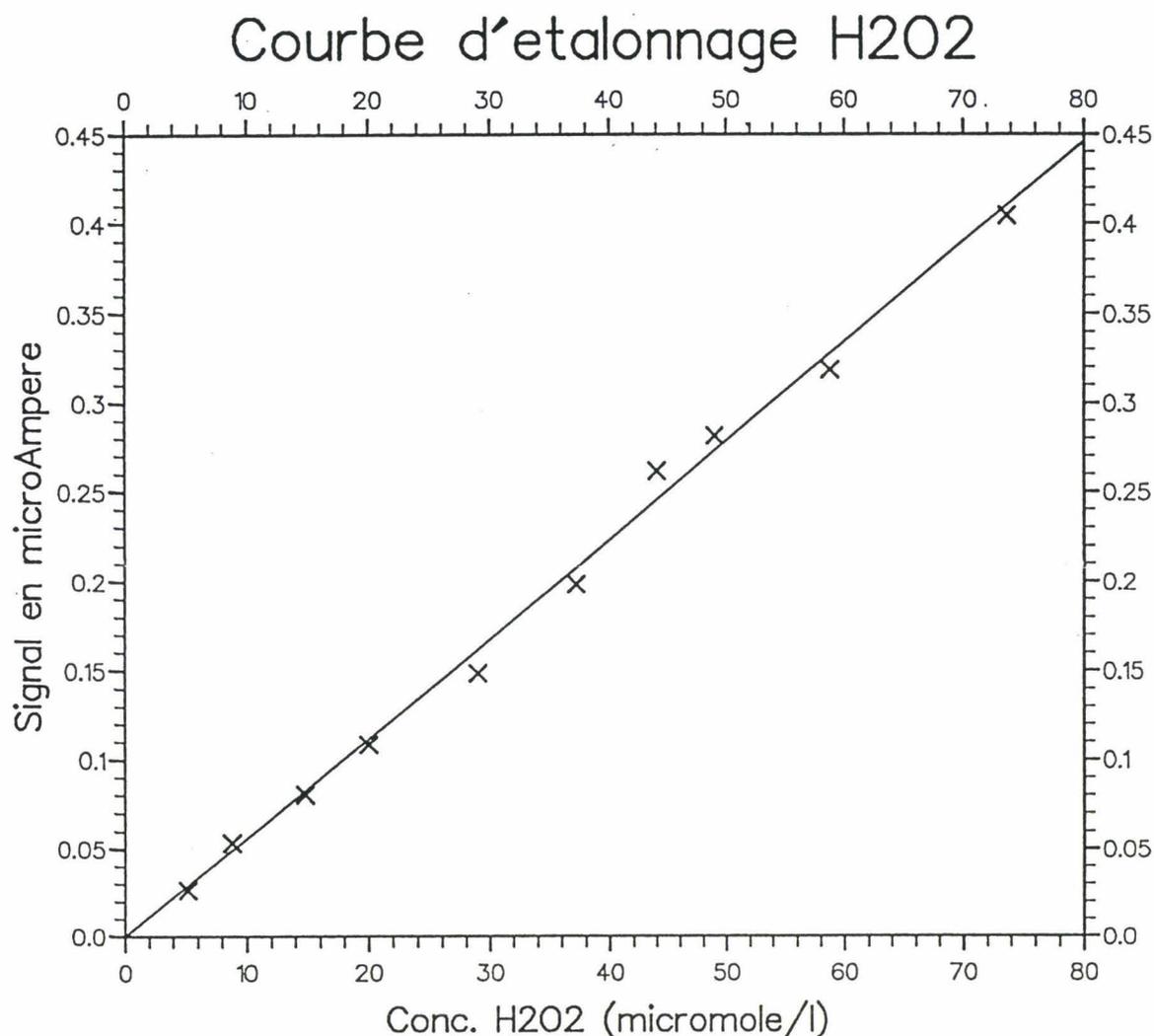


Figure 4: courbe d'étalonnage du dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par polarographie

La vague de réduction polarographique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'enregistre pour un potentiel de -1,15 V. On mesure alors le courant de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et on en déduit sa concentration grâce à une courbe d'étalonnage préalablement tracée et s'étendant de  $4 \cdot 10^{-6}$  à  $8 \cdot 10^{-5}$  M (figure 4). Les solutions étalons de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été préparées à partir d'une solution commerciale à 30 % dosée en utilisant la méthode au permanganate de potassium.

La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase gazeuse à la sortie du générateur s'obtient en effectuant le rapport du nombre de mole de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contenue dans le barboteur sur la quantité d'air (en litres) ayant traversée ce barboteur. Pour obtenir la concentration en ppb, il faut multiplier ce rapport par  $10^9$  car une ppb (partie par billion) correspond à un litre de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour  $10^9$  litres d'air.

On vérifie comme pour le dosage colorimétrique qu'un second barboteur placé en série derrière le premier ne capte pas de peroxyde d'hydrogène, donc que l'efficacité de captation est voisine de 100% dans un seul barboteur.

\* Exemple de résultats obtenus avec une concentration de 0,02 M de la solution mère. Le débit de l'air zéro est de 1,4 litre par minute et la durée du barbotage est variable.

Temps de barbotage (min)	60	90	120	150	180	200
Concentration en phase gaz (ppb)	19,4 20,4	20,6 21,6 20,4	21,8 21,0	22,0 21,2 21,2	20,6 21,6 21,7	21,7

\* Autre exemple mais avec un débit d'air zéro variable et une concentration de la solution mère de 0,04 M.

Débit d'air 0 (l/mn)	0,8			1,4			2,0		
Temps (min)	30	60	120	30	60	120	30	60	120
Concentration (ppb)	32,3 31,4	33,3 32,6	33,2 33,1	47,0	47,9 47,9	49,2 48,8	72,0	70,8 71,3	71,0 71,9

Figure 5: tableaux de résultats de mesure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la sortie du générateur

Le générateur a été testé pour un débit d'air zéro allant de 0,8 à 2 litres par minute. Les résultats (voir figure 5) montrent que le flux de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reste constant au cours du temps, ce que nous avons montré en dosant les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présentes dans la solution captrice pour des intervalles de temps égaux successifs.

La limite de détection obtenue avec le dosage par polarographie est de 20 ppb de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase gazeuse pour une concentration de la solution mère de 0,02 M. Il est évident qu'en abaissant cette concentration, on pourra arriver à générer un flux de peroxyde d'hydrogène de concentration plus faible qui nous servira à tester notre méthode de dosage par spectroscopie de fluorescence.

## 2.2 - DESCRIPTION DU SYSTEME DE DETECTION PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

Le système de détection que nous avons sélectionné comprend deux parties bien distinctes. La première est le siège de la réaction chimique utilisée pour piéger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les peroxydes organiques de l'atmosphère, et la seconde est constituée par le montage opto-électronique générant le flux de photons excitateurs et captant la lumière émise par le dimère fluorescent formé au cours de la réaction chimique. Le signal provenant de la cellule de fluorescence constituant le lien physique entre les deux parties du système est ensuite amplifié, filtré puis enregistré.

### **2.2.1 - DESCRIPTION DU SYSTEME DE CIRCULATION DES REACTIFS**

Le système de circulation des réactifs est présenté sur la figure 6.

Le principe de la réaction est le suivant: l'air ambiant est pompé à travers le système grâce à une pompe à membrane néoprène. Cet air est ensuite mélangé à une solution captrice qui comme son nom l'indique capte le peroxyde d'hydrogène se trouvant en phase gazeuse. Ce mélange se fait dans un serpentin en verre de diamètre intérieur 2 mm.

La solution captrice amenée juste avant l'entrée du serpentin comprenant dix spires (longueur totale: 50 cm) se plaque contre les parois pour laisser passage à l'air pompé à 120 litres par heure. Ce premier serpentin permet donc d'avoir une grande surface d'échange entre la phase liquide et la phase gazeuse. Le temps de passage de l'air dans le serpentin est de 0,05 seconde. La solution captrice, tout comme les autres réactifs dont le débit doit être calibré, arrive dans le circuit grâce à une pompe péristaltique ISMATEC à douze canaux. Cette pompe dont on peut régler la consigne de vitesse de 1 à 99 fournit des débits constants et calibrés suivant le diamètre intérieur des tubes souples en tygon qui amènent les réactifs dans le circuit.

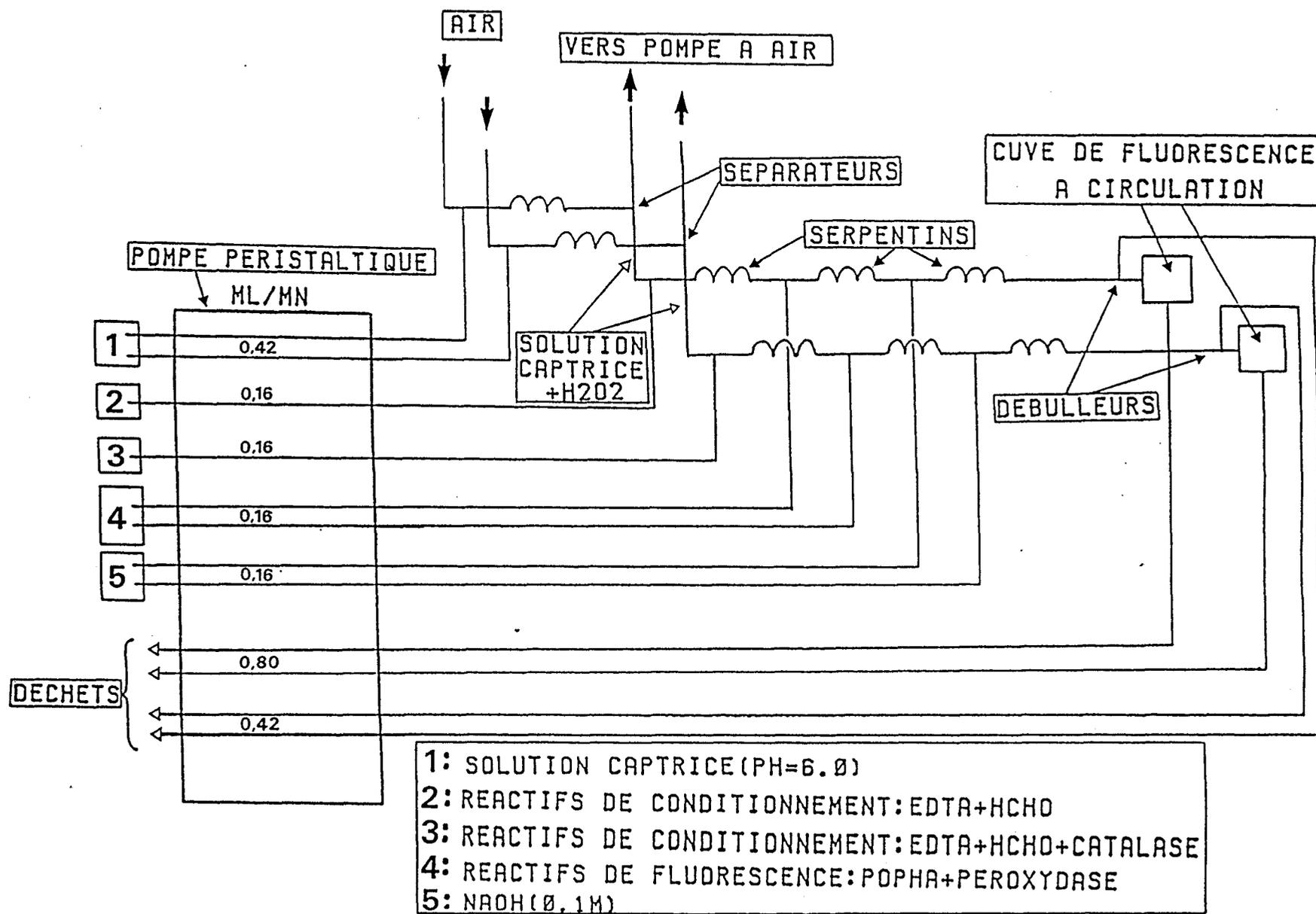
A la sortie du premier serpentin, la solution captrice contenant le peroxyde d'hydrogène est séparée de l'air par gravité en arrivant dans un tube en verre vertical.

On ajoute ensuite successivement à cette solution contenant  $H_2O_2$ , une solution de conditionnement, puis la solution réactive contenant le POPHA et la peroxydase et enfin une solution de soude 0,1 M sans laquelle le dimère formé ne serait pas stable. Après chaque arrivée de réactif se situe un serpentin mélangeur (voir composition des réactifs: tableau de la figure 7). Le rôle de la solution de conditionnement tamponnée à pH 6 pour une activité maximale de la peroxydase est d'empêcher le  $SO_2$  d'interférer par adjonction de formaldéhyde et également d'éviter les interférences dues à la présence de cations métalliques en incorporant un complexant puissant : l'EDTA.

Le flux de liquide qui traverse le circuit est segmenté par des bulles d'air afin de maintenir des gradients de concentrations marqués et donc d'avoir une bonne résolution temporelle en empêchant une rétrodiffusion dans le liquide en circulation. Ce passage d'air dans le circuit résulte de la différence entre la somme des débits de sortie (tube menant à la cellule de fluorescence + tube en sortie de débulleur) et la somme des débits de réactif arrivant dans le circuit. Cette différence étant de 0,3 ml / mn provoque la segmentation du flux de liquide en bas de la colonne de séparation où le diamètre intérieur passe de 3 à 2 mm. Le débulleur situé après le dernier serpentin supprime les bulles d'air et un flux de 0,8 ml/mn contenant le dimère fluorescent traverse la cellule de fluorescence, lieu de l'excitation du dimère.

Il est important de respecter scrupuleusement les valeurs des débits de liquide et celles des diamètres intérieurs des serpentins mélangeurs, faute de quoi l'obtention d'une segmentation régulière de fluide circulant dans le système s'avère difficile.

Figure 6: schéma du système de circulation des réactifs



La cellule de fluorescence à circulation est une cuve HELLMA en quartz dont le volume est de 450 microlitres et le trajet optique de 10 mm. Cette cellule est le lien entre la partie opto-électronique du système et la partie dans laquelle se déroule la réaction chimique de captation.

Solution captrice: $5 \times 10^{-3}$ M KHP ajustée à pH6 avec NaOH	
Solution de conditionnement : 0,02 M KHP ajustée à pH6 avec NaOH; 8,4 $\times 10^{-4}$ M EDTA; 5 $\times 10^{-3}$ M CH <sub>2</sub> O	
Réactif de fluorescence :	0,085 M KHP ajusté à pH6 avec NaOH; 3,0 $\times 10^{-3}$ M POPHA; 0,05 mg de peroxydase par ml de réactif.
Base : 0,1 M NaOH	

Figure 7: composition des réactifs

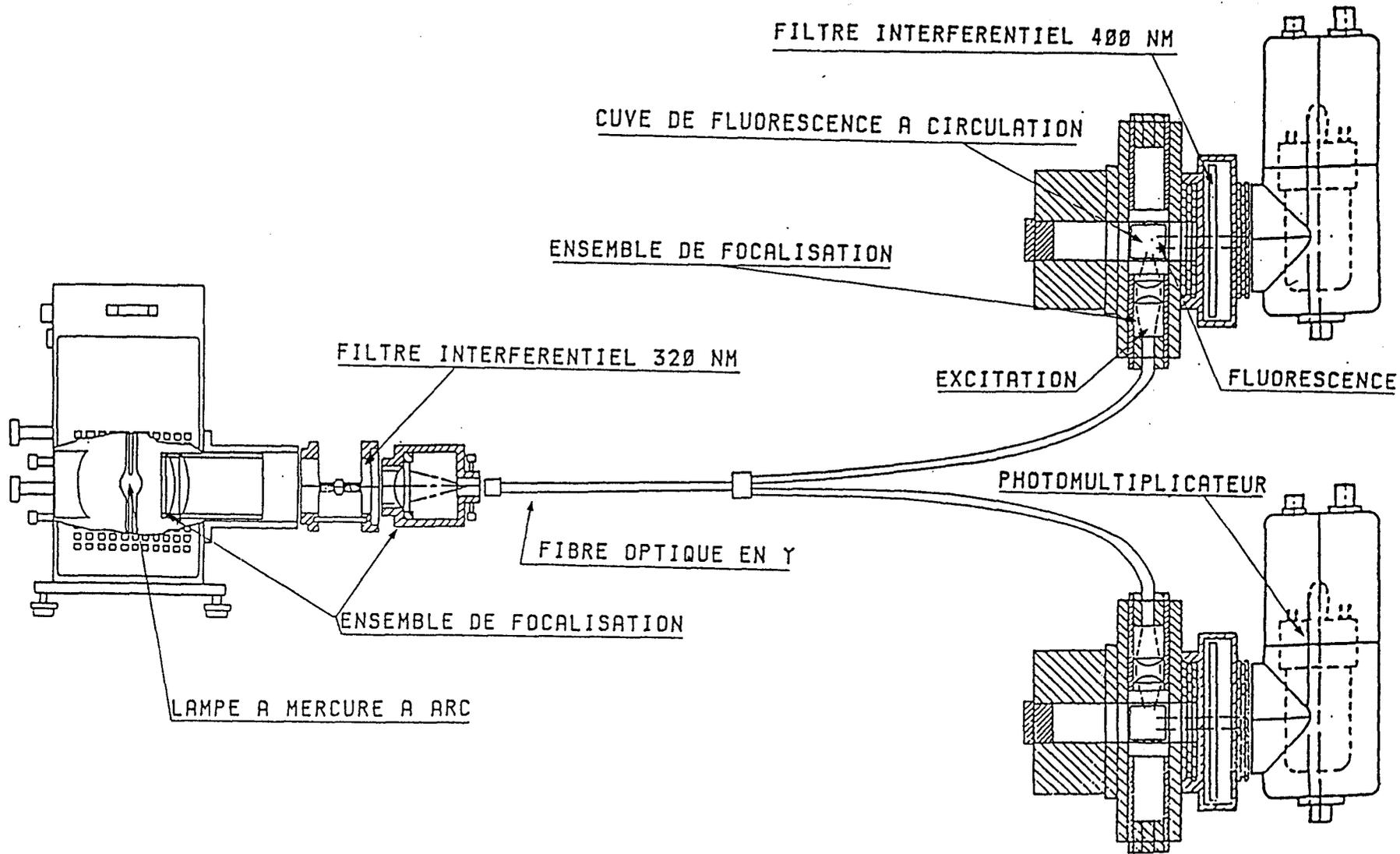
## 2.2.2 - DESCRIPTION DE LA PARTIE OPTOELECTRONIQUE

Les fluorimètres commerciaux étant trop coûteux, nous avons préféré bâtir la partie optique à partir d'éléments séparés. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 8.

La source d'excitation est commune aux deux cellules de fluorescence. Nous avons choisi une lampe au mercure-xénon de 150 watts dont la distribution spectrale dans la région de l'UV est nettement plus avantageuse que celle d'une lampe au mercure ou au xénon (figure 9). De plus cette lampe affiche une excellente stabilité dans le temps et une durée de vie moyenne de 2000 heures.

Sur le boîtier de la lampe a été fixé une monture pour condenseur réglable. Le flux de photons, une fois condensé, traverse un filtre interférentiel à 320 nm (longueur d'onde à laquelle il faut exciter le dimère fluorescent) puis est focalisé vers une fibre optique en silice fondue. Cette fibre optique transmet le flux lumineux sans aucune perte le long du trajet. Elle est complètement isolée et représente la solution idéale pour s'affranchir des contraintes de l'utilisation d'un banc optique. La fibre optique est en Y, c'est à dire qu'elle se divise en deux et chacun des deux embouts s'adapte sur une optique de focalisation qui se fixe sur un compartiment pour cuvette de spectroscopie. Le flux lumineux vient donc exciter le dimère fluorescent circulant dans la cuve de fluorescence.

Figure 8 : schéma de la partie optoélectronique du dispositif expérimental



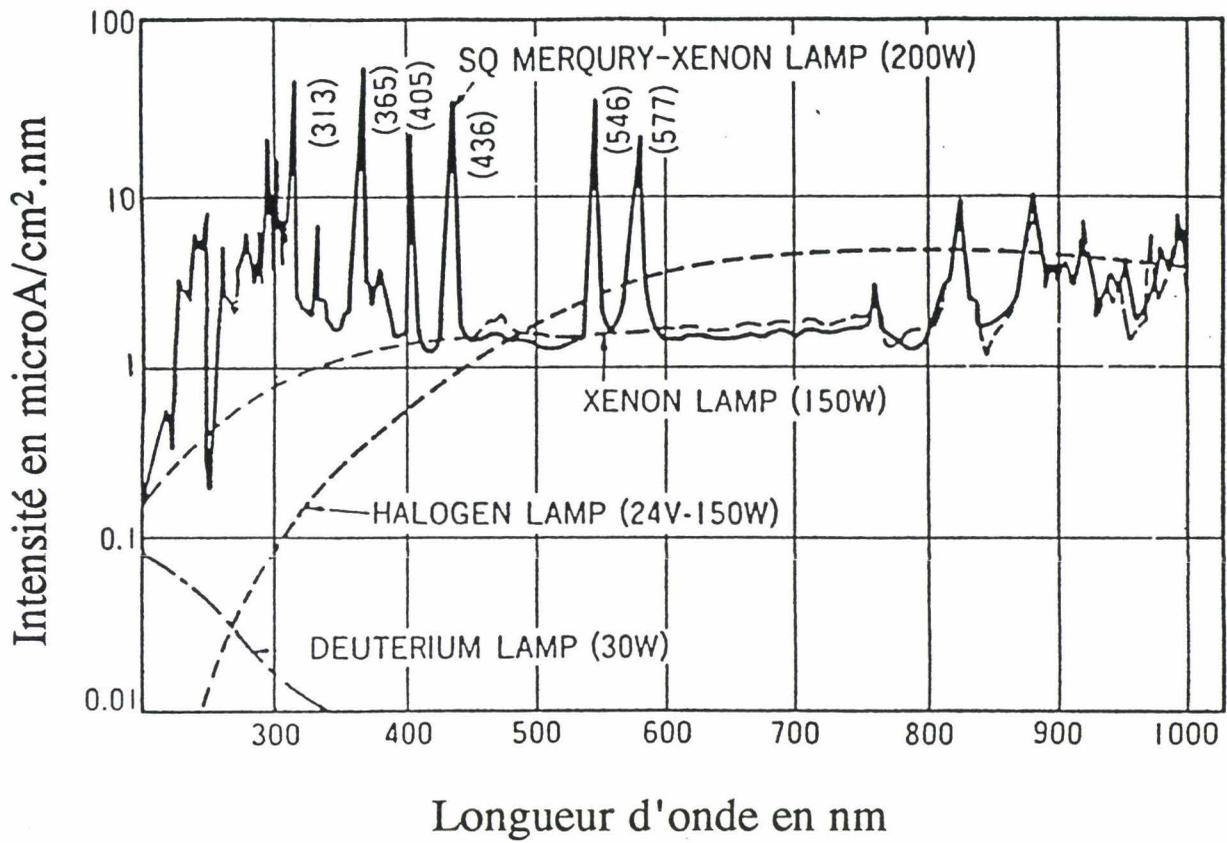


Figure 9 : distribution spectrale de la lampe à arc au mercure-xénon

Le dimère du POPHA émet alors un faible flux de photons de longueur d'onde 400 nm. Un filtre interférentiel placé dans un boîtier est donc intercalé entre le compartiment pour la cuve de fluorescence et le boîtier du photomultiplicateur chargé de détecter le flux lumineux.

Les deux photomultiplicateurs R928S ont été appairés de manière à ce que la différence de sensibilité des photocathodes soit minimale. La courbe de réponse spectrale des R928S montre qu'à 400 nm la réponse du photomultiplicateur est optimale (figure 10).

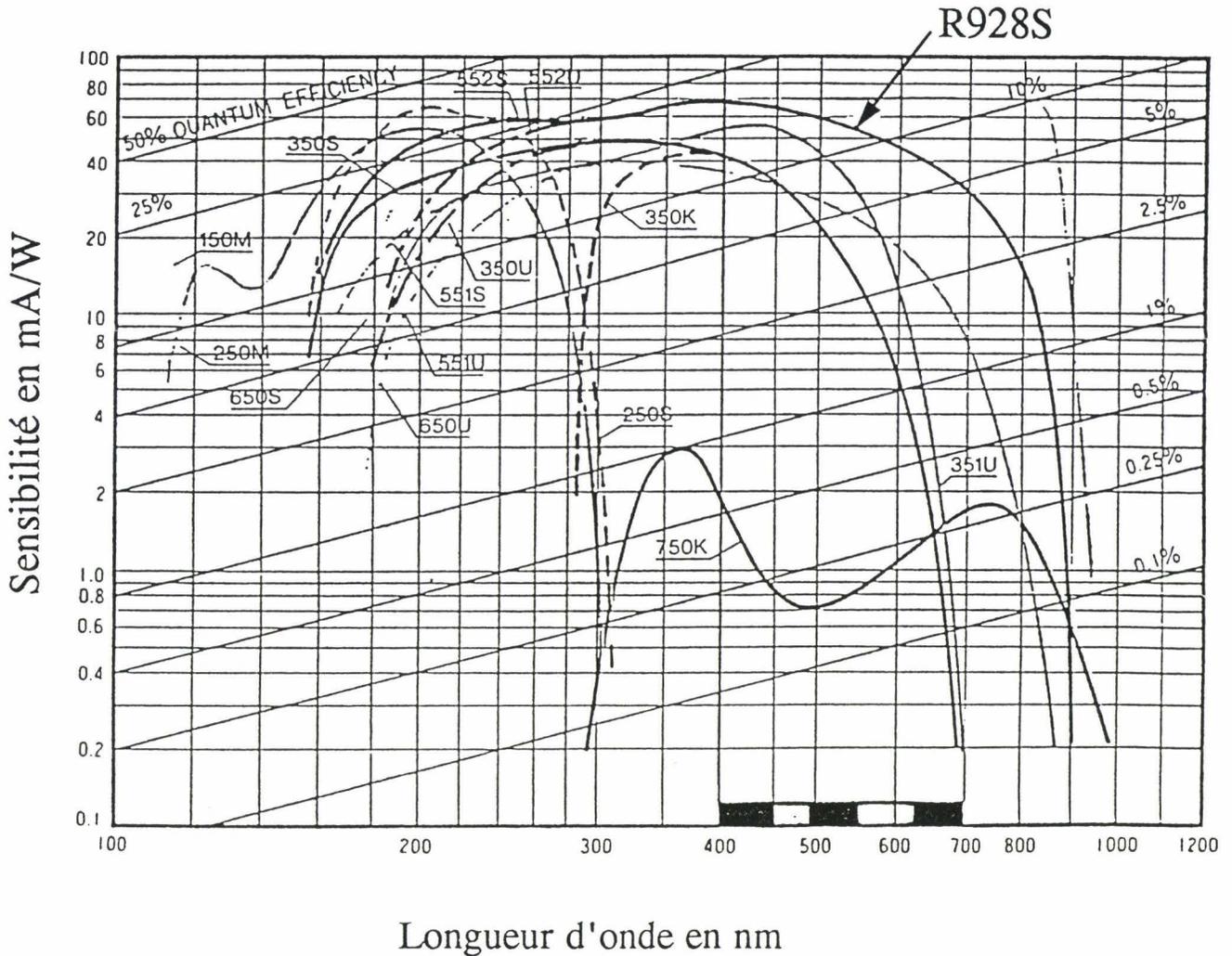


Figure 10 : courbe de réponse spectrale du R928S

Le signal capté par le photomultiplicateur est amplifié grâce à un amplificateur intégré au boîtier. Le signal amplifié est ensuite filtré. Divers filtres passe-bas ont été testés et nous avons sélectionné un filtre dont la fréquence de coupure  $F_c$  est de 0,15 Hz. Le signal est finalement enregistré sur une table traçante.

### **2.3 - RESULTATS OBTENUS EN ATMOSPHERE CONTROLEE**

L'étalonnage du système de détection peut se faire de deux manières différentes. La première consiste à utiliser le générateur de  $H_2O_2$  en phase gazeuse. Celui-ci permet de vérifier la stabilité de la réponse du photomultiplicateur au cours du temps pour des concentrations relativement élevées de  $H_2O_2$  (20 ppb et plus). Le générateur peut également servir pour la production de mélanges gazeux en vue d'effectuer des tests d'interférences. On peut ainsi créer des mélanges entre  $H_2O_2$  et l'acide nitrique, l'acide nitreux, le PAN ou l'ozone afin de vérifier si ces gaz ne produisent pas d'interférence sur le système.

Cependant, le générateur de  $H_2O_2$  peut être remplacé par des solutions aqueuses de  $H_2O_2$  pour l'étalonnage. C'est LAZRUS qui propose cette solution dans sa publication originale. Il est effectivement beaucoup plus pratique de procéder à un étalonnage en utilisant des solutions de peroxyde d'hydrogène en phase liquide plutôt qu'en employant le générateur de  $H_2O_2$  en phase gazeuse.

Pratiquement, il suffit d'amener la solution de  $H_2O_2$  dans le bas de la colonne de séparation, c'est à dire un peu avant l'arrivée des réactifs. Le débit d'arrivée, réglé par la pompe péristaltique, est identique à celui de la solution caprice qui doit normalement capter le  $H_2O_2$  atmosphérique et le faire passer en solution.

Dans les conditions normales de mesures, le débit d'air est de 2 l/mn et le débit de la solution caprice est de 0,42 ml/mn. Dans ces conditions, la concentration de  $H_2O_2$  dans la solution caprice à la sortie du serpentin de mélange est donnée par la relation :

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_{\text{air}} \cdot (F_v / F_a) \cdot (1000 / 22,4)$$

avec :

- $F_a$  = débit en ml/mn de la solution caprice
- $F_v$  = débit en l/mn d'air
- $[H_2O_2]_{\text{air}}$  = litre de  $H_2O_2$  / litre d'air
- $[H_2O_2]$  = concentration de  $H_2O_2$  en solution aqueuse en  $\text{mol.l}^{-1}$

On peut ainsi en se servant de solutions étalons de  $H_2O_2$ , préparées à partir d'une solution commerciale à 30 %, remonter aux concentrations correspondantes dans l'atmosphère. La solution commerciale étant préalablement dosée par le permanganate de potassium, les concentrations des solutions étalons seront connues avec précision. La formule ci-dessus tient compte de l'hypothèse selon laquelle le peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse dans l'atmosphère est solubilisé à 100% par la solution caprice au cours du mélange se produisant dans le serpentin. Pour effectuer le calcul du taux de captation de  $H_2O_2$ , il faut prendre en compte la valeur de la constante de la loi d'Henry mesurée par LIND et KOK (1986).

La loi d'Henry décrit le partage à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse d'un composé. Pour le peroxyde d'hydrogène partagé entre air et eau, la constante de la loi d'Henry :  $K_H = 1,09 \cdot 10^5$ , et on a :

$$(H_2O_2)_{\text{dissous}} \text{ en Mole.l}^{-1} = K_H \cdot (H_2O_2) \text{ en atm.}$$

Dans notre cas, 2 l d'air par minute et 0,42 ml de solution caprice passent dans le serpent. Si le taux de  $H_2O_2$  dans l'atmosphère est de 1 ppb, l'air passant dans le serpent contient :

$$(2 \text{ l/mn}) \cdot (22 \text{ l/mol}) \cdot (1 \cdot 10^{-9} \text{ l } H_2O_2 / \text{l air}) = 8,93 \cdot 10^{-11} \text{ mol/mn dans l'air}$$

Une ppb de  $H_2O_2$  représente  $10^{-9}$  atm de  $H_2O_2$ . La constante d'Henry à 293 K est  $1,09 \cdot 10^5$ . Donc l'eau (ou la solution caprice) contient:  $1,09 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-9} = 1,09 \cdot 10^{-4} M$   $H_2O_2$  équivalent à :

$$1,09 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,42 \text{ ml/mn}}{1000 \text{ ml/l}} = 0,45 \cdot 10^{-7} \text{ mol/mn de } H_2O_2$$

On peut donc calculer le pourcentage de  $H_2O_2$  se trouvant en solution aqueuse à l'équilibre :

$$\frac{0,458 \cdot 10^{-7}}{0,458 \cdot 10^{-7} + 8,93 \cdot 10^{-11}} \cdot 100 = 99,8\%$$

Dans les conditions où nous travaillons, il est donc tout à fait possible de remplacer le générateur en phase gazeuse par des solutions étalons de  $H_2O_2$  en phase liquide.

### 2.3.1 - DROITE DE CALIBRATION

Pour vérifier la linéarité de la réponse du signal de fluorescence, on procède à un étalonnage en utilisant des solutions de  $H_2O_2$  liquide fraîchement préparées. Ceci est très important car  $H_2O_2$  étant très réactif, il se décompose très rapidement. Il est donc difficile d'obtenir une bonne droite de calibration. Il a fallu de plus utiliser une eau très pure et de grande résistivité (générateur d'eau Millipore) car une eau distillée de laboratoire donne des résultats médiocres. Enfin, les très faibles concentrations avec lesquelles nous travaillons imposent l'utilisation d'une verrerie très propre.

La figure 11 représente la droite de calibration obtenue en diluant une solution de peroxyde d'hydrogène dosée au préalable par le permanganate de potassium.

## Droite de calibration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

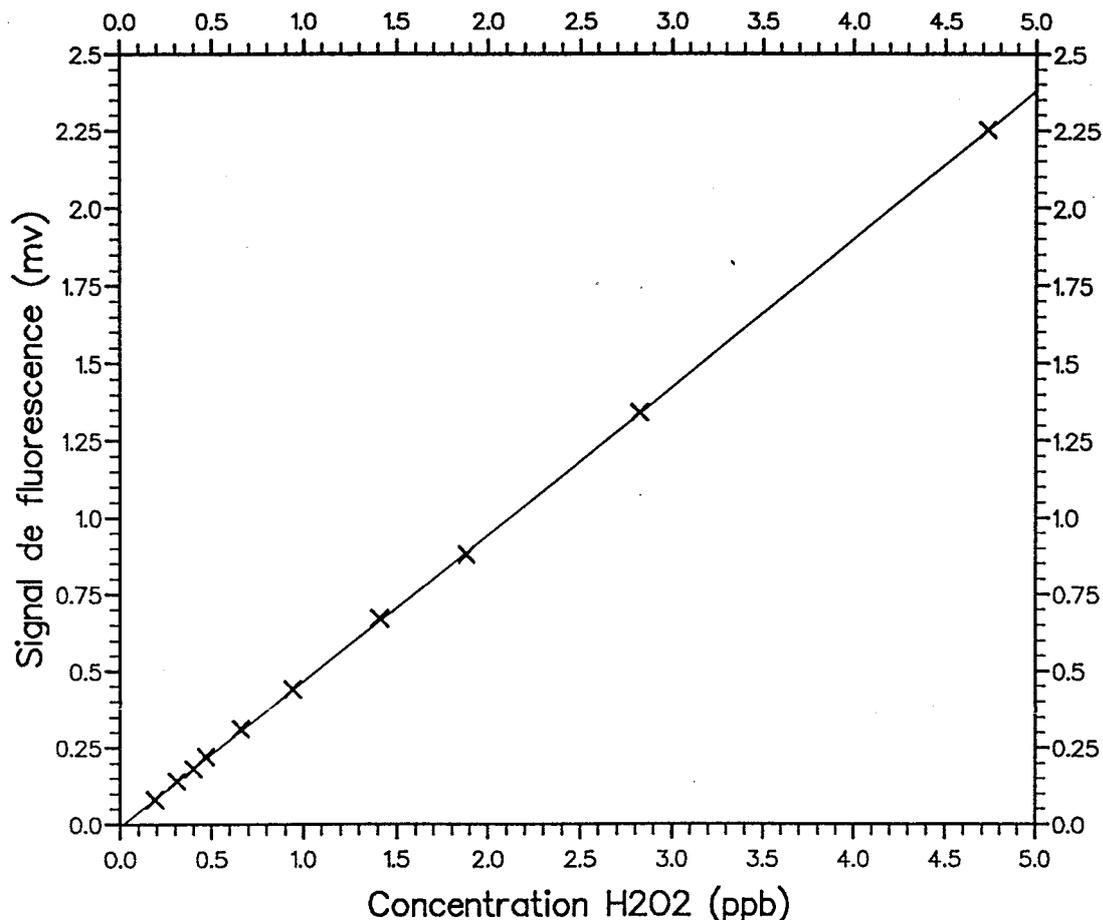


Figure 11 : droite de calibration du système de détection

Avec le bruit de fond constaté, la limite de détection est de  $4 \cdot 10^{-8}$  Mole.l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui correspond , dans les conditions où nous travaillons à 0,2 ppb. Cette limite est trop faible encore pour doser le peroxyde d'hydrogène dans l'atmosphère mais nous verrons plus loin comment l'améliorer.

### 2.3.2 - INFLUENCE DU pH SUR LE SIGNAL DE FLUORESCENCE

Le dimère formé par réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le POPHA donne un signal maximum pour un pH supérieur à 10. Le signal de fluorescence diminue si le pH est inférieur à 10 (cf: LAZRUS 1985). Pour pouvoir vérifier cela, il suffit d'utiliser des solutions de soude de concentrations différentes pour stabiliser le dimère du POPHA. Ces solutions seront testées avec une concentration constante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On trace donc la réponse lue sur l'enregistreur pour une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondant à 20 ppb dans l'atmosphère en fonction du pH de la solution passant dans la cellule de fluorescence. On peut constater (voir figure 12) qu'au-dessus de pH = 11, le signal obtenu est maximum et qu'ensuite il n'évolue plus. Nous pouvons donc conserver la concentration recommandée par LAZRUS pour NaOH (0,01 M), ce qui donne un pH de 13.

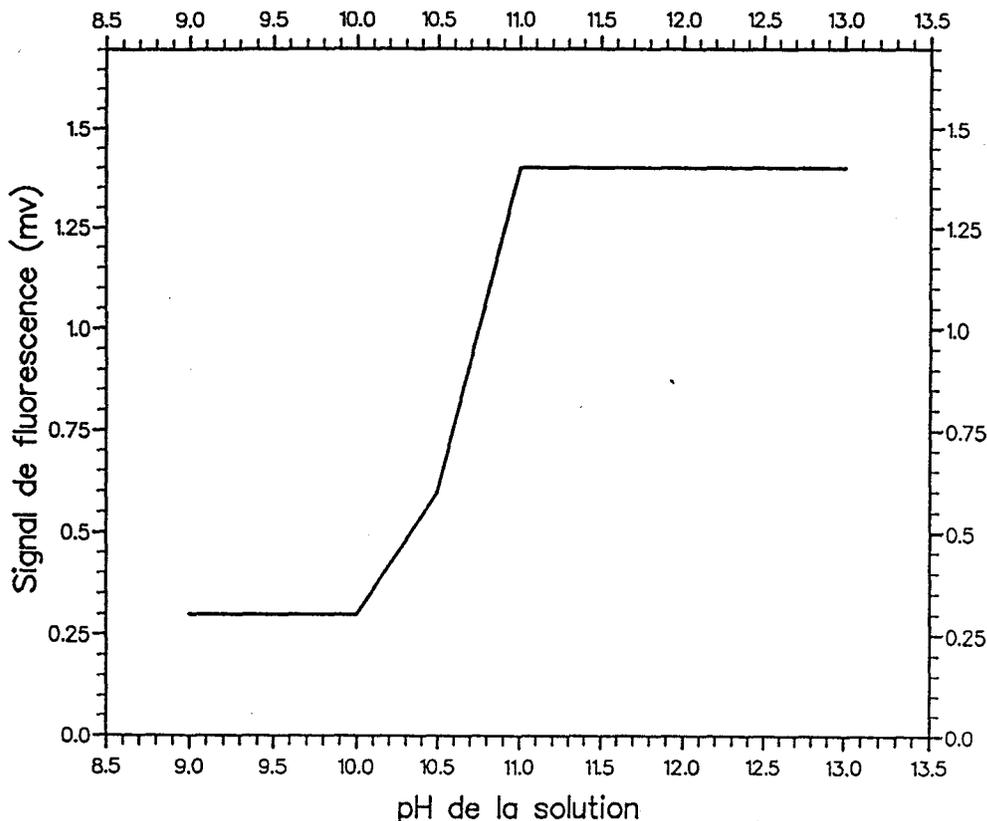


Figure 12: influence du pH sur le signal de fluorescence

### 2.3.3 - STABILITE DE LA SOLUTION DE PEROXYDASE

Le réactif de fluorescence utilisé pour former le dimère contient:

- 0,085 M de phtalate acide de potassium ajusté à pH = 6 par NaOH
- 0,003 M d'acide parahydroxyphénylacétique (POPHA)
- 8 unités de purpurogaline de peroxydase par ml de réactif. Une unité forme 1 mg de purpurogaline à partir de pyrogallol en 20 secondes à pH = 6 et à 20 °C (SIGMA P 8375)

Le réactif de fluorescence contenant une enzyme: la peroxydase, il est normal de penser que cette solution puisse vieillir et que son activité puisse décroître. Pour vérifier cela, une solution enzymatique a été préparée puis partagée en deux. Une première moitié a été conservée au réfrigérateur à 5°C et une seconde laissée à température de la pièce de manipulation.

Une solution étalon de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> préparée à partir d'une solution commerciale à 30% sert de référence. Cette solution diluée est renouvelée pour chaque essai afin d'être sûr que le test soit effectué avec une concentration de peroxyde d'hydrogène toujours identique. On fait alors passer successivement les deux solutions de peroxydase. Le tableau de la figure 13 donne les résultats obtenus pour une période de deux semaines. Le jour zéro correspond à celui où la solution de peroxydase a été préparée.

Jour	0	1	2	3	4	7	11	14
Solution 1	100	89	88	88	87	85	84	83
Solution 2	100	86	82	80	77	65	60	58

**Figure 13:** stabilité de la solution de peroxydase

La solution 1 est celle conservée au froid à 5°C et la solution 2 est celle laissée à température ambiante. La solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testée correspond à 20 ppb dans l'atmosphère. Le signal est exprimé en pourcentage (réponse initiale du jour zéro = 100%)

On constate qu'il est nécessaire de conserver la solution de peroxydase au froid sans quoi elle se décompose rapidement. Il faut également attendre 24 heures avant de s'en servir car la réponse est nettement plus faible après un jour puis reste relativement stable pendant deux semaines.

#### 2.3.4 - INTERFERENCES

Une méthode de détection se doit d'être sensible mais également sélective. C'est à dire que le signal enregistré doit uniquement correspondre au peroxyde d'hydrogène présent dans l'atmosphère. En effet, l'air ambiant est un mélange complexe de plusieurs centaines de composés différents présents à des concentrations très variables suivant l'endroit où l'on se situe et le moment de la journée. Il est bien sûr totalement impossible de recréer cette atmosphère, même grossièrement en laboratoire. En revanche, pour tester la technique de dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il nous est possible d'utiliser des générateurs continus et ajustables permettant de produire des flux contrôlés à faible teneur en phase gazeuse des principales espèces présentes dans l'atmosphère. Ces flux gazeux peuvent être mélangés avec le flux gazeux provenant du générateur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et l'on pourra alors constater si l'adjonction de certaines espèces occasionne des interférences.

Dans notre laboratoire, ces générateurs existent et l'on peut produire des flux contrôlés d' HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PAN, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ces tests sont en cours de réalisation. L'auteur de la méthode a effectué ces tests (LAZRUS 1985 et 1986). En voici les principaux résultats: mélangé avec des solutions liquides de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ces composés n'ont donné aucune interférence: formaldéhyde, acétone, méthanol, méthylamine, benzène, toluène, nitrate de peroxyacétyle (PAN). On ne constate pas d'interférence en mélangeant en phase gazeuse 2,57 ppb de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec respectivement 20 ppb de formaldéhyde; 10,2 ppb d'acide nitrique et 92 ppb de NO<sub>2</sub>. En mélangeant 0,5 ppb de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (toujours en phase gazeuse) avec respectivement 15 ppb de NO<sub>2</sub>, n-butane, isobutane, cis-2-butène, trans-2-butène, 1-butène, isobutylène, 1,3-butadiène et éthyl-acétylène, on ne remarque pas d'influence sur le signal dû à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Il existe une interférence au SO<sub>2</sub> mais celle-ci est presque totalement inhibée par l'ajustement des solutions captrices et de conditionnement à pH=6. L'interférence mesurée alors est de 0,5 % pour 10 ppb de SO<sub>2</sub>. Enfin, l'addition de 130 ppb de NO sur 0,53 ppb de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a entraîné une baisse de 0,016 ppb du signal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La seule interférence vraiment gênante semble bien être celle de l'ozone. Pour Lazrus, l'ajout de 100 ppb d'ozone à des concentrations de peroxyde d'hydrogène de 0,53 et 0,2 ppb cause une interférence positive de 0,03 et 0,1 ppb respectivement.

Des résultats identiques ont été trouvés par PERROS (1990). L'ozone est généré par un ozoneur Biolafite (générateur photolytique) à partir d'air reconstitué (80 % N<sub>2</sub> et 20 % O<sub>2</sub>). La concentration d'ozone est déterminée par un analyseur d'ozone (environnement S.A.). L'interférence de l'ozone est proportionnelle à la concentration d'ozone dans l'air: elle est d'environ 0,4 ppt par ppb d'ozone. Perros souligne qu'on peut relativiser cette interférence car H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est produit de façon très faible. Pour des concentrations typiques observées en site rural (40 ppb pour l'ozone et 1 ppb pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'interférence de l'ozone sur la mesure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> serait de 1,5 %.

Cette interférence pourra être éliminée grâce à l'utilisation d'un piège décrit en détail ultérieurement dans le deuxième chapitre. Ce piège est simplement constitué d'une ampoule en verre bourrée de coton, qui possède la propriété de retenir sélectivement l'ozone.

### **3 - DEVELOPPEMENTS FUTURS**

#### **3.1 - AMELIORATION DE LA LIMITE DE DETECTION**

Pour améliorer le seuil de détection du système, nous avons d'abord essayé de réduire sensiblement le bruit de fond de nos photomultiplicateurs. La figure 14 montre l'effet de la température sur le bruit de fond d'un photomultiplicateur: on constate qu'en réfrigérant notre photomultiplicateur à - 20°C, on devrait diviser le bruit de fond (essentiellement le bruit thermique) par un facteur 100.

La solution idéale dans ce cas est de pouvoir refroidir le photomultiplicateur grâce à un système muni d'un effet Peltier. Cependant nous avons choisi pour des raisons d'économies de refroidir le boîtier du photomultiplicateur grâce à une circulation de liquide froid en utilisant un thermocryostat, le boîtier du photomultiplicateur étant entouré d'une double enveloppe métallique où circule le liquide.

Cet tentative s'est avouée infructueuse car ce qui avait été gagné dans l'amélioration du bruit de fond a été perdu du fait de l'éloignement de la cellule de fluorescence du photomultiplicateur lui-même. En effet, l'intensité du signal de fluorescence décroît en 1 / d<sup>2</sup> (d étant la distance séparant la cellule de fluorescence du photomultiplicateur). Nous avons donc opté pour la solution qui consiste à rapprocher le plus possible le boîtier du photomultiplicateur de la cellule de fluorescence plutôt que de continuer à utiliser notre système de refroidissement par circulation. Cette modification est en cours de réalisation et sera utilisée par un autre chercheur continuant ce travail.

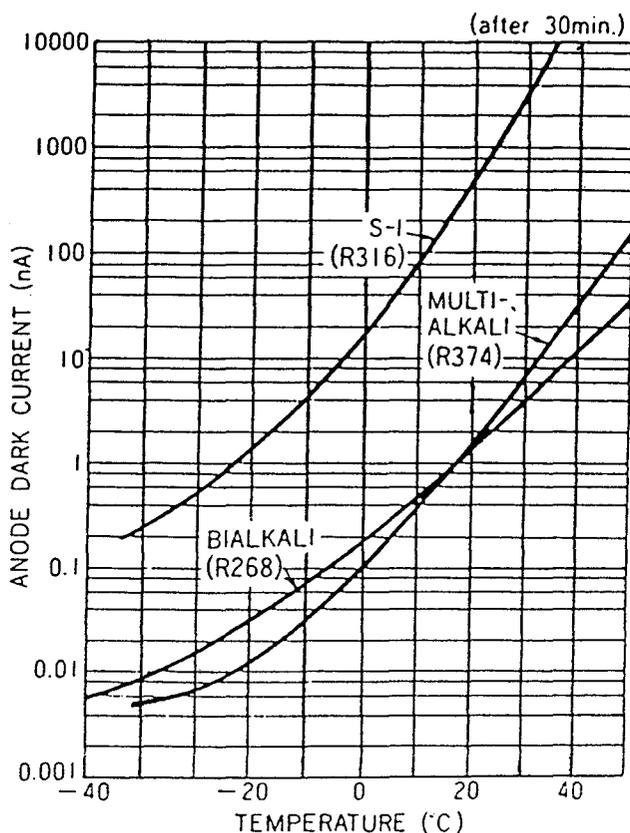
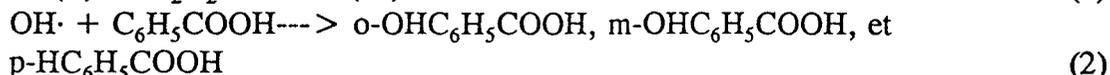
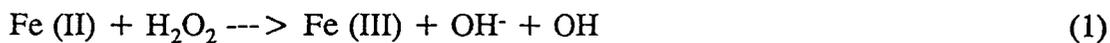


Figure 14: influence de la température sur le bruit thermique d'un photomultiplicateur

### 3.2 - UTILISATION DE REACTIFS NON ENZYMATIQUES

La méthode de LAZRUS est celle qui est reconnue le plus universellement et fait figure de méthode de référence. Toutefois, l'utilisation de solutions enzymatiques reste un désavantage certain de cette méthode. A ce propos, une équipe américaine (LEE, 1990) a publié un article décrivant une méthode similaire à celle de LAZRUS mais utilisant des réactifs non-enzymatiques, peu coûteux, très stables et ne nécessitant pas de réfrigération. Cette méthode est basée sur l'oxydation de l'acide benzoïque par le peroxyde d'hydrogène catalysé par les ions Fe (II). Voici le schéma de la réaction:



La réaction (1), dite réaction de FENTON, a une constante de vitesse égale à  $57,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour minimiser l'effet de la réaction (3) sur les radicaux  $\text{OH}^-$ , la concentration de l'acide benzoïque doit être gardée au moins double de celle des ions Fe (II). L'acide hydroxybenzoïque fluoresce fortement et permet de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène présente dans l'atmosphère. Le diagramme du système expérimental (figure 15) montre la ressemblance avec la méthode de LAZRUS.

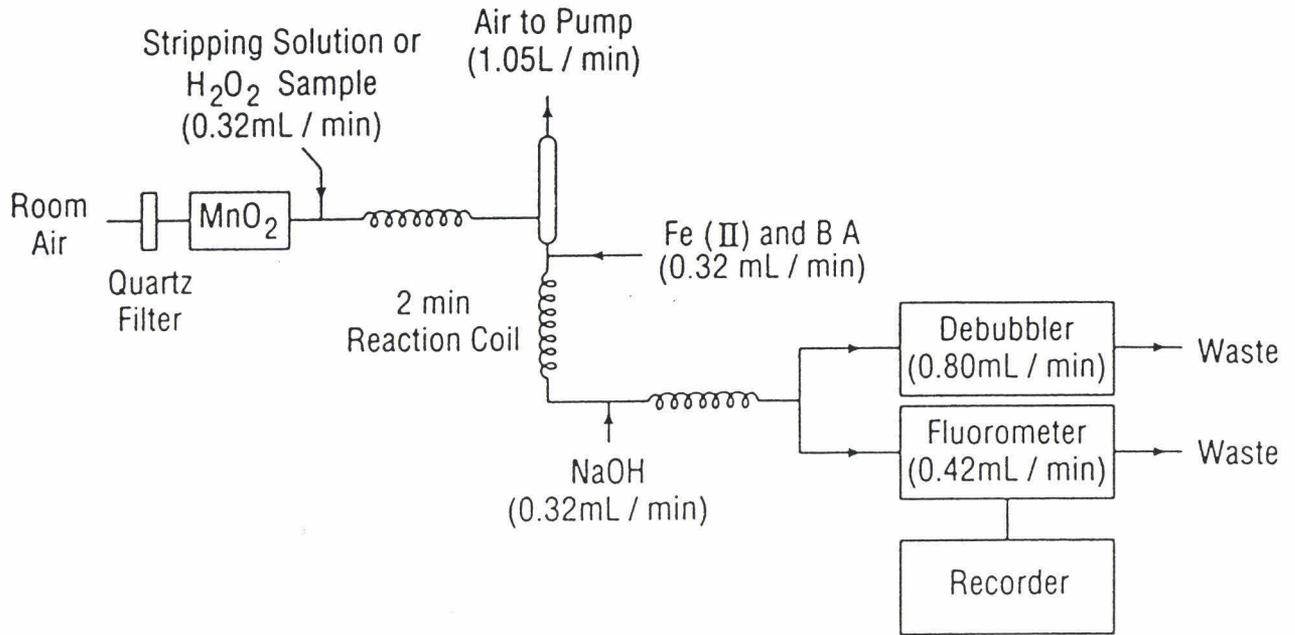


Figure 15 : schéma décrivant la méthode de Lee

LEE a effectué une comparaison entre sa méthode et celle de LAZRUS sur des échantillons d'eau de pluie collectés à Long Island, NY et a constaté une excellente corrélation entre les deux méthodes en ajoutant la même quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans chaque échantillon (comme l'atteste la figure 16).

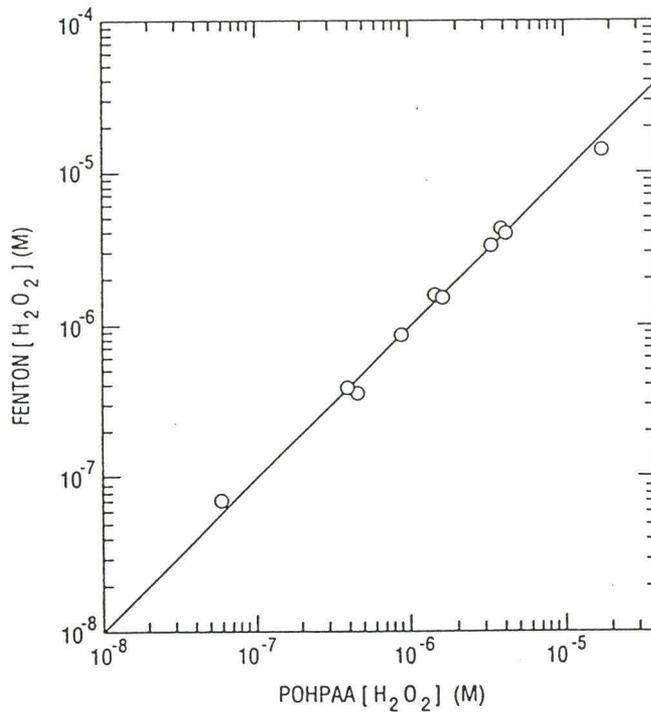


Figure 16: comparaison des méthodes de Fenton (Lee) et POPHA (Lazrus)

### 3.3 - APPLICATION POSSIBLE AU DOSAGE DU FORMALDÉHYDE

LAZRUS a appliqué sa méthode de dosage pour le peroxyde d'hydrogène à la détection du formaldéhyde dans l'atmosphère (LAZRUS, 1988). Le principe est identique à celui du dosage de  $H_2O_2$ . Le schéma du système est le suivant : (figure 17)

Le formaldéhyde présent dans l'atmosphère passe dans une solution captrice de  $Na_2HPO_4$  0,2M ajustée à pH=8 avec HCl. Après passage dans un serpentín de mélange, on ajoute la nicotinamide adénine dinucléotide ( $NAD^+$ ) qui oxyde le formaldéhyde en présence d'une enzyme: la formaldéhyde déshydrogénase (FDH). On forme ainsi NADH: forme réduite de  $NAD^+$ . Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission du NADH sont respectivement de 340 et 460 nm. La limite de détection obtenue par LAZRUS est de 0,12 ppb, ce qui est suffisant pour pouvoir doser le formaldéhyde dans l'atmosphère.

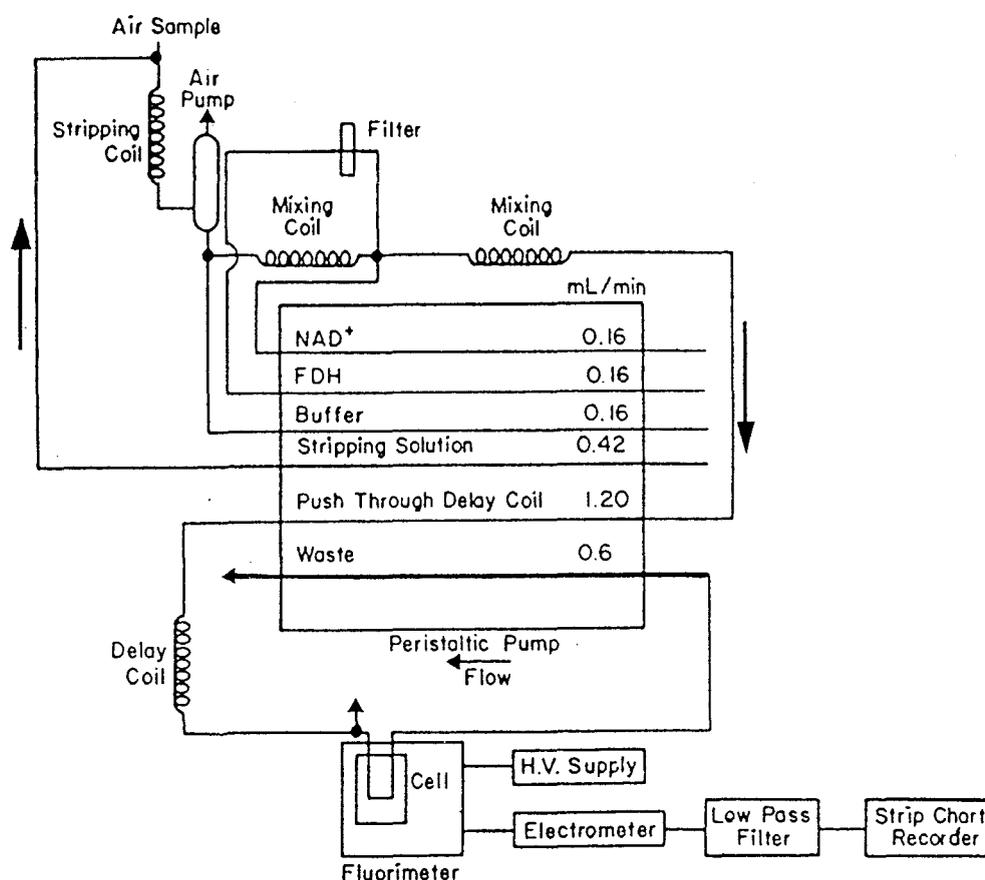


Figure 17 : schéma du système de détection du formaldéhyde

Nos premiers essais se sont montrés satisfaisants quoiqu'il faille attendre la modification du montage optique pour déterminer une limite de détection.

Nous pourrions mener une étude comparative par la suite car une méthode de dosage du formaldéhyde par chromatographie liquide est en cours de réalisation par un chercheur de l'équipe travaillant actuellement à l'école des mines de Douai.

\*\*\*\*\*

## BIBLIOGRAPHIE DU PREMIER CHAPITRE

\*\*\*\*\*

- 1 - BARTH, M.C. et coll. : "Measurements of atmospheric gas phase and aqueous phase hydrogen peroxyde concentrations in winter on the east coast of the United States"  
Tellus 41B, 61-69 (1989)
- 2 - BECKER, K.H. ; BROCKMANN, K.J. ; BECHARA, J. : "Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in forest air by reaction of ozone with terpenes"  
Nature, 346, 236-258 (1990)
- 3 - BELTZ et coll. : "A comparison of the enzyme fluorometric and the peroxyoxalate chemiluminescence methods for measuring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>"  
J. of Atmos. Chem. 5, 311-322 (1987)
- 4 - BOATMAN, J.F. et coll. : "Airbone sampling of selected trace chemicals above the central United States."  
J. of Geophys. Res. 94, 5081-5093 (1989)
- 5 - BOBINER, H. : "Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide by titanium complexing."  
Anal. Chem. 33, 1426-1432 (1961)
- 6 - BROOKS et coll. : "Flow injection and photometric determination of hydrogen peroxide in rainwater with N-ethyl N-sulfopropcopyl-aniline sodium salt"  
Anal. Chem. 56, 2849-2850 (1984)
- 7 - BUFALINI et coll. : "Hydrogen peroxide formation from formaldehyde photoxydation and its presence in urban atmospheres"  
Env. Science and Technol. 6, 9 (1972)
- 8 - CALVERT et coll. : "Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere"  
Nature, 317, 27-35 (1985)
- 9 - DAS, T.N. ; MOORTHY, P.N. ; RAO, K.N. : " Chemiluminescent method for determination of low concentrations of hydrogen peroxide"  
J.Indian Chem. Soc. 59, 85-88 (1982)
- 10 - DAS, T.N. ; MOORTHY, P.N. ; RAO, K.N. : "Chemiluminescent measurements of atmospheric hydrogen peroxide in the Bombay area"  
Atmos. Envir. 17, 79-82 (1983)

11 - DASGUPTA, P.K. ; HWANG, H. : "Application of a nested loop system for the flow injection analyses of trace aqueous peroxides"  
Anal. Chem. 57, 1009-1012 (1985)

12 - DAUM, P.H. et coll. : "Measurements and interpretation of concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and related species in the upper midwest during summer"  
J. of Geophys. Res. 95, 9857-9871 (1990 a)

13 - DAUM, P.H. : "Observations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S (IV) in air, cloudwater and precipitation and their implications for the reactive scavenging of SO<sub>2</sub>"  
Atm. Res. 25, 89-102 (1990 b)

14 - DOLLARD, G.B.; SANDFALLS, F.J.; DERWENT, R.G.: "Measurements of gaseous hydrogen peroxide in Southern England during a photochemical Episode"  
Environ. Pollut. 58, 115-124 (1989)

15 - FARMER, J.C.; DAWSON, G.A.: "Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases" J. of Geophys. Res. 87, 8931-8942 (1982)

16 - GALLAGHER, M.V. et Coll. : "Case studies of the oxidation of sulphur dioxide in a hill cap cloud using ground and aircraft based mechanisms"  
J. of Geophys. Res. 95, 18517-37 (1990)

17 - GUILBAULT, G.G.; BRIGNAC, P.; JUNEAU, M.  
Anal. Chem. 40, 1256-1263 (1968)

18 - HANST, P.L.; WONG, H.W.; BRAGIN J. : "A long path infrared study of Los Angeles smog"  
Atmos. Envir. 16, 969-981 (1982)

19 - HARTKAMP, H.; BACH HAUSEN, P. : "A method for the determination of hydrogen peroxide in air"  
Atmos. Envir. 21, 2207-2213 (1987)

20 - HEIKES, B.G. et coll. : "Evidence for aqueous phase hydrogen peroxide synthesis in the troposphere"  
J. of Geophys. Res. 87, 3045-3051 (1982)

21 - HEIKES, B.G.: "Aqueous hydrogen peroxide formation from ozone in glass impingers"  
Atmos. Envir. 18, 1433-1435 (1984)

22 - HEIKES, B.G.; G.L.; WALEGA, J.G.; LAZRUS, A.L. : "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> measurements in the lower troposphere over the Eastern United States during fall"  
J. of Geophys. Res. 92, 915-931 (1987)

23 - HWANG, H.; DASGUPTA, P.K.: "Fluorometric flow injection determination of aqueous peroxides at nanomolar level using membrane reactors"  
Anal. Chem. 58, 1521-1524 (1986)

- 24 - IBUSUKI, T.: "Influence of trace metal ions on the determination of hydrogen peroxide in rainwater by using a chemiluminescent technique"  
Atmos. Envir. 17, 393-396 (1983)
- 25 - JACOB, P.; TAVARES, T.M.; KLOCKOW, D.: "Methodology for the determination of gaseous hydrogen peroxide in ambient air"  
Fresenius Z. Anal. Chem. 325, 359-364 (1986)
- 26 - JACOB, P.; KLOCKOW, D.: "Proceeding on the 3rd French Workshop on tropospheric chemistry by laboratory studies (eds Becker, KH CARLIER P.) pp 77-79  
(Universitat Wuppertal, 1987)
- 27 - JACOB, P.; TAVARES, T.M.; ROCHA, V.C.; KLOCKOW, D.: "Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil"  
Atmos. Environ. 24 A, 377-382 (1990)
- 28 - KELLY, T.J.; STEDMAN, D.H.: "Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> in rural air"  
Geophys. Res. Let. 6, 375-379 (1979)
- 29 - KLEINDIENST, T.E. et coll.: "Comparison of techniques for measurements of ambient levels of hydrogen peroxide"  
Environ. Sci. Technol. 22, 53-61 (1988)
- 30 - KLOCKOW, D.; JACOB, P. (1986) dans: "Jaeschke W(ed): Chemistry of multiphase atmospheric systems. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio  
pp 117-130
- 31 - KOK, G.L.; HOLLER, T.P.; LOPEZ, M.P.; NACHTRIEB, H.A.; YUAN, M.: "Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere"  
Environ. Sci. Technol. 12, 1072-1076 (1978)
- 32 - KOK, G.L.; HEIKES, B.G.; LAZRUS, A.L.: "Gas and aqueous measurements of hydrogen peroxide "  
Symposium on acid rain, NY, Avril 1986, p 541-544
- 33 - KUMAR, V. et coll.: "Microprocessor-based air analyser unit for sub ppb level measurements of hydrogen peroxyde"  
Atm. Envir. 25 A , 1033-1038 (1991)
- 34 - LAZRUS, A.L.; KOK, G.L.; GITLIN, S.N.; LIND, J.A.; McLAREN, S.E.: "Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation"  
Anal. Chem. 57, 917-922 (1985)
- 35 - LAZRUS, A.L.; KOK, G.L.; LIND, J.A.; GITLIN, S.N.; HEIKES, B.G.; SHETTER, R.E.: "Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air"  
Anal. Chem. 58, 594-597 (1986)

36 - LAZRUS, A.L.; FONG, K.L.; LIND, J.A.: "Automated fluorometric determination of formaldehyde in air"

Anal. Chem. 60, 1074-1078 (1988)

37 - LEE, J.H.; TANG, I.N.; WEINSTEIN-LLOYD, J.B.: "Nonenzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples"

Anal. Chem. 62, 2383-2387 (1990)

38 - LEE, J.H.; CHEN, Y.; TANG, I.N.: "Heterogeneous loss of gaseous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an atmospheric air sampling system"

Envir. Sci. Technol. 25, 339-342 (1991)

39 - MASUCH, G.; KETTRUP, A.; MALLANT, R.K.A.M.; SLANINA, J.: "Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-containing acidic fog on young trees"

Int. J. Envir. Anal. Chem. 27, 183-213 (1986)

40 - Mc RAE, E.A.; FERGUSON, I.B.

Physiol. Plant. 65, 51-56 (1985)

41 - MEAGHER, J.F.; OLSZYNA, K.J.; WEATHERFORD, F.P.: "The availability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> for aqueous phase oxydation of SO<sub>2</sub>. The question of linearity"

Atm. Envir. 24 A, 1825-1829 (1990)

42 - MILLER, W.L.; KESTER, D.R.: "Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p-hydroxyphenyl)acetic acid dimerization"

Anal. Chem., 60, 2711-2715 (1988)

43 - MOHNEN, V.A.; KADLECEK, S.A.: "Cloud Chemistry research at White face Mountain"

Tellus, 41 B, 79-91 (1989)

44 - MÖLLER, D.D: "The possible role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in new-type forest decline"

Atm. Envir. 23, 1625-1627 (1989)

45 - NEFTEL, A.; JACOB, P. ;KLOCKOW, D.: "Measurements of hydrogen peroxide in polar ice samples"

Nature, 311, 43-45 (1984)

46 - OLSZYNA, K.J.; MEAGHER, J.F.; BAILEY, E.M.: "Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site"

Atm. Env. 22, 1699-1706 (1988)

47 - PERSCHKE, H.; BRODA, E.: "Determination of very small amounts of hydrogen peroxide"

Nature, 190, 257-258 (1961)

- 48 - PILZ, W.; JOHANN, I.: "Die Bestimmung kleinster mengen von wasserstoffperoxid in luft"  
Intern. J. Envir. Anal. Chem. 12, 257-270 (1974)
- 49 - POSSANZINI, M.; Di PALO, V.; LIBERTI, A.: "Annular denuder method for determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the ambient atmosphere"  
Sci. Total Envir. 77, 203-214 (1988)
- 50 - POSSANZINI, M.; Di PALO, V.; MURA, S.: "Diurnal variations of atmospheric levels of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCHO and O<sub>3</sub>"  
Proceedings of the 8th world clean air congress 1989, The Hague, The Netherlands, 11-15/09/89, Vol.3, pp 515-517
- 51 - SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I.R.: "Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurements: comparison of cold trap method with impiger bubbling method"  
Atm. Envir. 21, 1791-1798 (1987)
- 52 - SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I.R.; TSAI, W.; COHEN, Y.: "Atmospheric hydrogen peroxide"  
Envir. Sci. Technol. 24, 1452-1462 (1990)
- 53 - SCOTT, G.; SEITZ, W.R.; AMBROSE, J.: "Improved determination of hydrogen peroxide by measurements of peroxyoxalate chemiluminescence"  
Anal. Chem. Acta, 115, 221-228 (1980)
- 54 - SIMONAITIS, R.; OLSZYNA, K.J.; MEAGHER, J.F.: "Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in the gas phase reactions of ozone with natural alkenes"  
Geophys. Res. Let. 18, 9-12 (1991)
- 55 - SLEMR, F.; HARRIS, G.W.; HASTIE, D.R.; McKAY, G.I.; SCHIFF, H.I.: "Measurements of gas phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy"  
J. Geophys. Res. 91, 5371-5378 (1986)
- 56 - TANAKA, K.; OTSUBO, T.; KONDO, N.  
Plant. Cell. Physiol, 23, 1009-1018 (1982)
- 57 - TANAKA, K. et coll.  
Plant. Cell. Physiol, 26, 1425-1431 (1985)
- 58 - TANNER, R.L.; MARKOVITS, G.Y.; FERRERI E.M.; KELLY, T.J.: "Sampling and determination of gas phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas phase reaction with nitric oxide"  
Anal. Chem., 58, 1857-1865 (1986)
- 59 - VAN VALIN, C.C.; RAY, J.D.; BOATMAN, J.F.; GUNTER, R.L.: "Hydrogen peroxide in air during winter over the South-Central United States"  
Geophys. Res. Let. 14, 1146-1149 (1987)

60 - VAN VALIN, C.C.; LURIA, M.; RAY J.D.: "Hydrogen peroxide and ozone over the Northeastern United States in June 1987"  
J. of Geophys. Res. 95, 5689-5695 (1990)

61 - YOSHIKUMI, R.L.; AOKI, K.; NOUCHI, I.; OKITA, T.: "Measurements of the concentration in rainwater and of the Henry's law constant of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>"  
Atm. Envir. 18, 395-406 (1984)

62 - ZIKA, R.G.; ZELMER: Submitted Anal. Chem. (1982)

63 - ZIKA, R.G.; SALTZMAN, E.S.: "Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water: implications for analysis of hydrogen peroxide in air"  
Geophys. Res. Let. 9, 231--234 (1982)

## **CHAPITRE II**

### **EVALUATION DE LA CAPACITE D'UN ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE A DOSER SELECTIVEMENT LE DIOXYDE D'AZOTE**

## **1 - PREAMBULE**

Ce chapitre, consacré au test d'un analyseur de  $\text{NO}_2$ , aurait pu faire partie intégrante de la troisième partie de ce mémoire décrivant un système de détection des principales espèces azotées de l'atmosphère. En effet, le LMA-3 est un analyseur à chimiluminescence de  $\text{NO}_2$  constituant un rouage essentiel de notre système, et ceci pour l'excellente raison que le constructeur de cet appareil affirme que la mesure du dioxyde d'azote y est sélective. Après avoir vérifié cette affirmation, nous intégrerons le LMA-3 dans notre système de mesure et c'est cet analyseur qui nous donnera une valeur exacte de la concentration du dioxyde d'azote dans l'air. Nous parlons ici de "valeur exacte" car comme nous l'expliquerons en détail dans le troisième chapitre, les analyseurs les plus répandus dans tous les réseaux de surveillance de la qualité de l'air dans le monde, censés mesurer  $\text{NO}_2$ , donnent une réponse presque quantitative à diverses espèces azotées. Pour tous ces analyseurs, il est donc plus correct de parler de mesure des  $\text{NO}_y$  : ( $\text{NO} + \text{NO}_2 +$  autres espèces azotées) que de mesure des  $\text{NO}_x$  : ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) pour laquelle ils sont pourtant vendus.

Cet état de fait a été clairement démontré par Fabrice Cazier (CAZIER, 1990) qui a en outre défini les principes de fonctionnement du système de détection des principales espèces azotées de l'atmosphère qui constitue le sujet de la troisième partie de ce travail.

La surestimation des concentrations de  $\text{NO}_2$  dans l'atmosphère peut avoir pour conséquence (et nous le verrons en détail dans le dernier chapitre) l'implémentation de valeurs erronées dans les modèles photochimiques permettant de simuler numériquement la physicochimie de l'atmosphère. Ces modèles étant à la base des stratégies de contrôle de la pollution photo-oxydante, il est pour cette raison très important de soigner la qualité des données d'entrée de ces modèles.

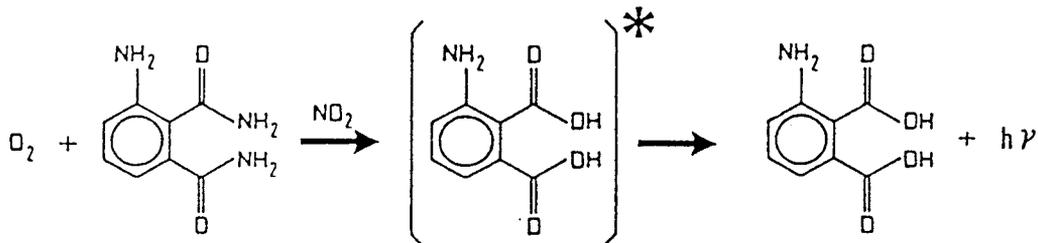
## 2 - PRESENTATION DE L'ANALYSEUR

### 2.1 - DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU LMA-3

Le LMA-3, commercialisé par Scintrex-Unisearch (société Canadienne) est un analyseur permettant d'après les constructeurs de mesurer  $\text{NO}_2$  dans l'atmosphère en continu avec une autonomie de 2 semaines. Cet appareil à l'avantage d'être léger, compact et portable. Son principe de fonctionnement repose sur la détection de la chimiluminescence issue de la réaction produite par la rencontre du dioxyde d'azote présent dans l'atmosphère avec une surface humide imprégnée d'une solution de luminol. Son originalité réside dans le fait que  $\text{NO}_2$  est mesuré directement sans être auparavant converti en  $\text{NO}$ , transformation sur laquelle est basée la mesure de  $\text{NO}_2$  dans la grande majorité des appareils vendus dans le commerce. De ce fait, le LMA-3 devrait permettre d'obtenir une meilleure sélectivité pour la détection de  $\text{NO}_2$ .



La réaction entre le luminol et le dioxyde d'azote est la suivante :



L'air ambiant est aspiré par une micropompe à 1,5 l/mn et est envoyé dans la cellule de réaction. Dans cette cellule est fixée une mèche en forme de lacet de 5 cm de hauteur et 1 cm de largeur faite de fibres entremêlées. Ce lacet est imprégné de la solution de luminol. La solution arrive par le haut de la cellule et ressort par le bas, une mini pompe péristaltique assurant la circulation du luminol dans la cellule. L'air échantillonné, comme on peut le voir sur la figure 1 arrive par le haut, ressort par le bas et se trouve ainsi en contact avec le luminol transitant par le lacet. Le  $\text{NO}_2$  présent dans l'air peut alors réagir et oxyder le luminol qui chimiluminesce à 425 nm. Le signal recueilli par le photomultiplicateur est directement proportionnel à la concentration de  $\text{NO}_2$  dans l'air. Seule la partie centrale du lacet est échantillonnée par le tube photomultiplicateur. La géométrie de la cellule a été étudiée pour minimiser les interférences des autres gaz tout comme la composition de la solution de luminol commercialisée par Scintrex. Cette solution fait l'objet d'un brevet et des tentatives faites pour plagier cette solution se sont révélées infructueuses.

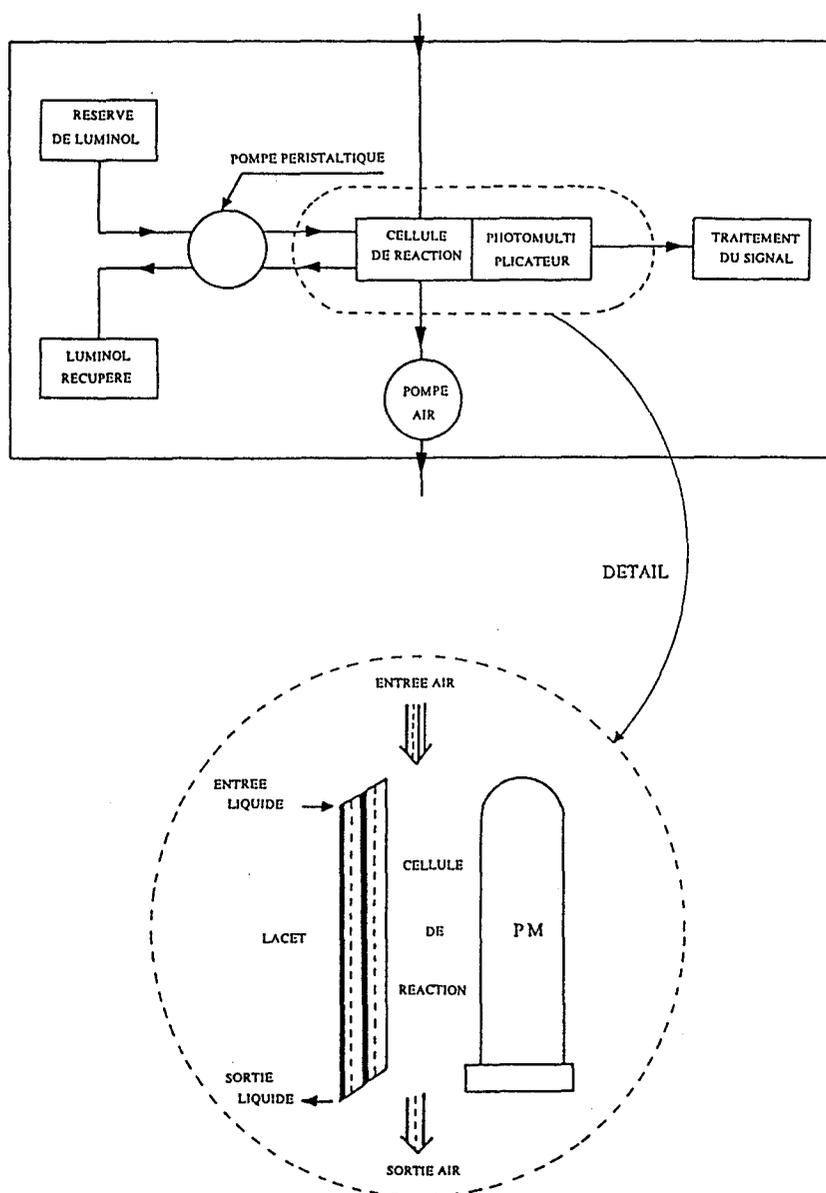


Figure 1 : schéma de principe du détecteur au luminol (LMA-3)

## **2.2 - INFLUENCE DES CONDITIONS DE TRAVAIL**

Le LMA-3 est capable de fonctionner, d'après les constructeurs, sous une pression réduite à un vingtième d'atmosphère et sur une gamme de température allant de 5 à 40°C.

Le tube photomultiplicateur étant sensible à la température (modification du courant de base), le LMA-3 comprend une carte électronique capable de compenser l'effet de la température de telle sorte qu'en passant de 5°C à 40°C la dérive soit inférieure à 40 ppt.

Le LMA-3 comprend en outre une seconde carte électronique chargée de contre-balancer l'effet de la température sur la réaction entre le NO<sub>2</sub> et le luminol. Pour une même concentration de NO<sub>2</sub>, le signal décroît de 2,5% lorsque la température augmente de 1°C. Le circuit électronique joue alors sur l'alimentation du tube photomultiplicateur de façon à ce que, sur la gamme 5 - 40°C, on puisse lire un signal constant pour une concentration donnée de NO<sub>2</sub>. Chaque appareil possède une carte de compensation réglée à l'usine.

## **2.3 - AUTONOMIE**

Initialement, la solution de luminol est contenue dans un réservoir de 250 ml situé dans l'appareil (autonomie de 80 heures). Le LMA-3 que nous avons testé est muni d'une réserve extérieure d'un litre (autonomie de quatorze jours).

## **2.4 - CARACTERISTIQUES**

La limite de détection annoncée est de 5 ppt, ce qui correspond au signal dû à un échantillon d'air ultra pur exempt de toute trace de dioxyde d'azote. Le temps de réponse est de une seconde pour un changement de 20% de la concentration de NO<sub>2</sub> et de 10 secondes pour un changement de 100%. L'appareil est muni de deux gammes de mesures : 0 à 20 ppb et 0 à 200 ppb. Le débit d'air échantillonné est de 1,5 l/mn.

# **3 - TESTS PRELIMINAIRES. INTERFERENCES DE L'OZONE ET DES PRINCIPALES ESPECES AZOTEES DE L'ATMOSPHERE.**

## **3.1 - INTRODUCTION**

La méthode de dosage au luminol a été décrite la première fois par MAEDA (1980) puis développée par STEDMAN (1983) qui le premier utilisa un papier filtre imprégné de luminol comme siège de la réaction. Le premier appareil commercial basée sur la réaction luminol-NO<sub>2</sub> a été décrit par SCHIFF (1986). C'est cet appareil que nous avons testé.

La figure 2 montre une comparaison dans certaines conditions entre les mesures de NO<sub>2</sub> par le LMA-3 et la spectroscopie à diode laser accordable utilisée par HASTIE (1983).

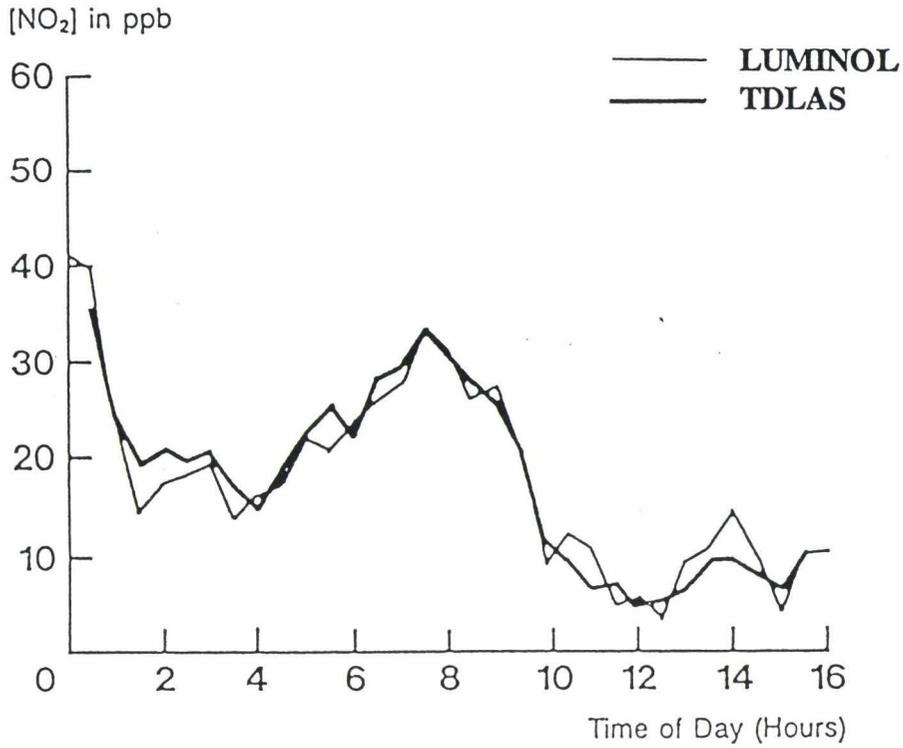


Figure 2

On constate une différence minime entre les deux méthodes de mesure. De même sur la figure 3, lors d'une comparaison (sur 8 jours) en septembre 1985, on note peu de différence mis à part des pics un peu plus forts les 13 et 14 avec la méthode au luminol. Ces valeurs un peu plus élevées étant peut-être dues à des corps interférents (la TDLAS étant exempte d'interférence).

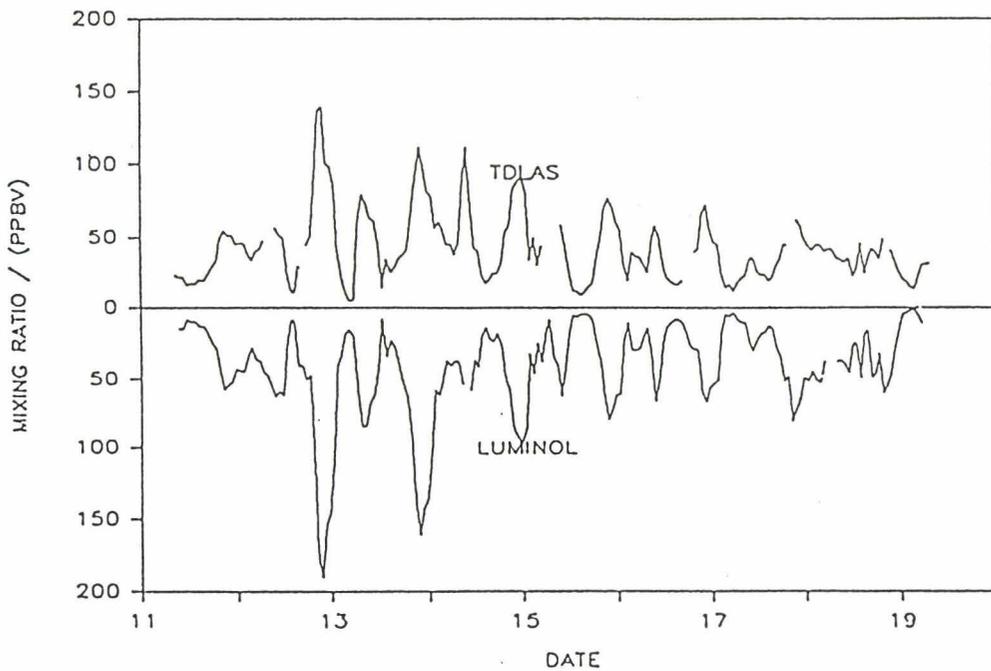


Figure 3 : intercomparaison entre le LMA-3 et la TDLAS

Avant de procéder aux tests d'interférence, nous avons dans un premier temps vérifié la linéarité de la réponse du LMA-3, l'effet de la température de la pièce sur le signal  $\text{NO}_2$  et nous avons essayé d'utiliser une solution de luminol préparée au laboratoire.

### 3.2 - LINEARITE DE LA REPONSE DU LMA-3 AU $\text{NO}_2$

Pour ce faire, nous avons à notre disposition un générateur de  $\text{NO}_2$  en phase gazeuse représenté sur la figure 4. Il est constitué d'une double enveloppe thermostatée à  $40^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  dans laquelle se trouve un tube à perméation contenant du  $\text{NO}_2$ . Le  $\text{NO}_2$  est liquide dans des conditions ordinaires de stockage (760 mm Hg,  $5^\circ\text{C}$ ) et gazeux à température ambiante.  $\text{NO}_2$  passe facilement au travers du téflon : on peut ainsi produire un flux gazeux de  $\text{NO}_2$  en jouant sur le débit d'air traversant la double enveloppe thermostatée. La figure 5 montre un tube à perméation commercial "Wafer device". Ces tubes vendus dans le commerce sont certifiés. Ils sont calibrés gravimétriquement et le taux de perméation P est indépendant du débit. P est donné en mg/unité de temps.

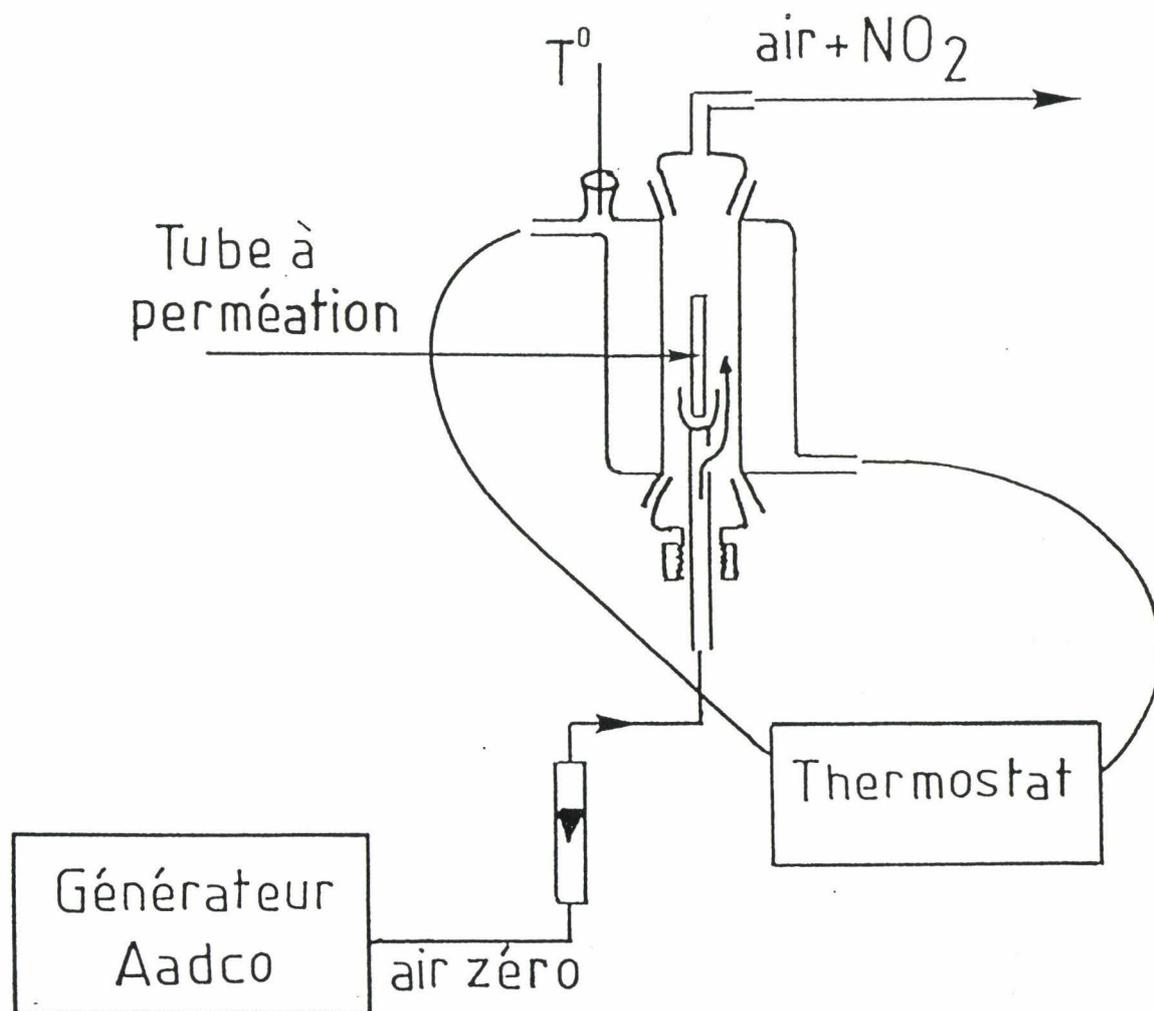


Figure 4 : générateur de  $\text{NO}_2$  en phase gazeuse

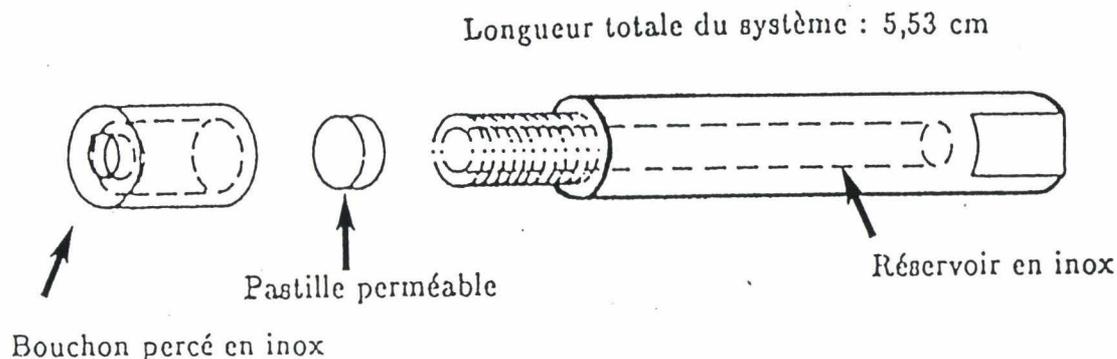


Figure 5 : schéma du tube à perméation

La concentration à la sortie du générateur est donnée par la relation:  $C = P.Km / F$   
avec :

$P$  = taux de perméation en mg/mn

$F$  = débit d'air en  $cm^3/mn$

$Km$  = constante moléculaire =  $24,46/PM$

où 24,46 est le volume molaire en litres à  $25^\circ C$  et 760 mm Hg et  $PM$  la masse molaire

$C$  = concentration de  $NO_2$  dans l'air en ppm(vol)

Il faut signaler que l'utilisation d'un système très bien thermostaté est important puisqu'une différence de  $0,1^\circ C$  de la température entraîne une erreur de 1% sur la mesure de la concentration du flux gazeux (HUGUES, 1977). La température est donc mesurée avec une grande précision à l'endroit où se trouve le tube à perméation et dans les conditions de débit où fonctionne le générateur. Pour pouvoir tracer la réponse du LMA-3 sur une gamme de concentration de 1 à 50 ppb, il nous faut diluer le flux de  $NO_2$  sortant du générateur. Nous utilisons pour cela un système de dilution décrit par GOLDAN (1986) représenté sur la figure 6.

Le principe en est le suivant : l'air ultra pur (air zéro) passe par le débitmètre  $F_1$  puis traverse la source (ici: générateur de  $NO_2$ ). Ce flux appelé  $F_1$  de concentration  $C_1 = P.Km / F_1$  est évacué en grande partie par la vanne  $V_1$  et une infime partie  $F_{2.1}$  (jusqu'à  $250 cm^3/mn$ ) est diluée par  $F_{2.2}$ . L'air passe alors dans une chambre de mélange constituée d'un tube téflon afin d'assurer une bonne homogénéité du flux résultant  $F_{2.1} + F_{2.2}$  de concentration :

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

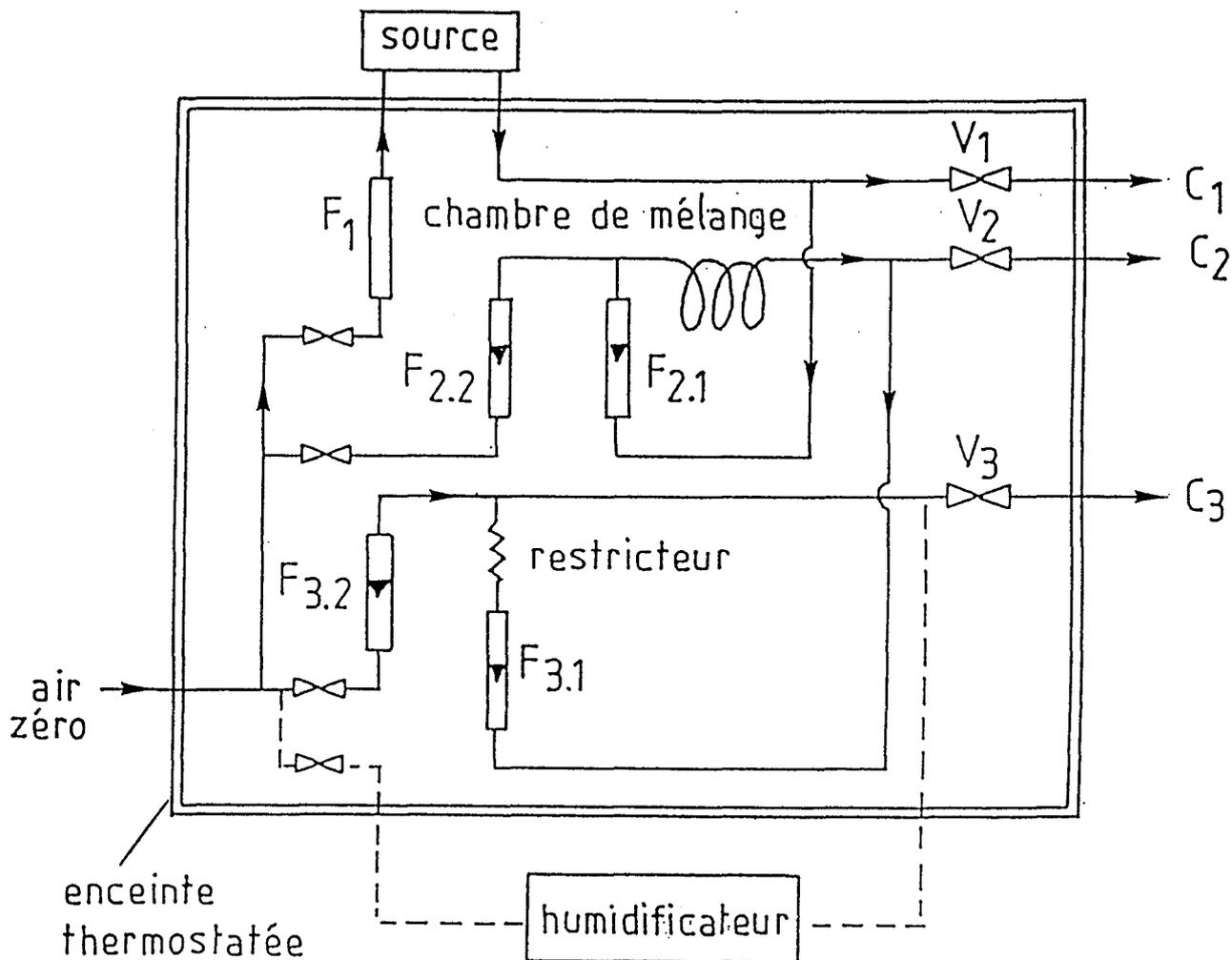


Figure 6 : schéma du système de dilution

Cette première étape de dilution suffit pour générer des concentrations allant de 1 à 50 ppb. On dispose encore d'une seconde étape permettant une dilution plus poussée. La majeure partie de  $F_{2.1}$  et  $F_{2.2}$  est évacuée par la vanne  $V_2$ . La partie récupérée du mélange  $F_{2.1} + F_{2.2}$  nommée  $F_{3.1}$  (de 0 à 250 cm<sup>3</sup>/mn) est alors régulée par une section capillaire pour éviter les interactions entre les débitmètres puis diluée par  $F_{3.2}$  pour donner un flux  $F_{3.1} + F_{3.2}$  de faible concentration connue  $C_3$ , avec:

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

Pour vérifier la linéarité de la réponse du LMA-3, il convient d'abord de l'étalonner selon les directives du manuel d'utilisation. Pour cela, il faut dans un premier temps vérifier le "zéro" de l'appareil en y faisant passer de l'air ultra pur et dans un second temps, lui envoyer un flux d'air contenant une concentration connue et constante en NO<sub>2</sub> proche de la limite des 50 ppb (la solution de luminol II donnant une réponse linéaire de 0 à 50 ppb selon le constructeur). Nous procéderons donc toujours de la même façon en envoyant une

concentration en NO<sub>2</sub> égale à 44,1 ppb calculée à partir des formules données précédemment.

$$C = \frac{0,532 \cdot 661}{1100} \cdot \frac{240}{1500 + 240} = 0,0441 \text{ ppm} = 44,1 \text{ ppb}$$

Sachant qu'une telle concentration en NO<sub>2</sub> passe dans le LMA-3, il suffit alors de régler le potentiomètre d'étalonnage sur cette valeur calculée (44,1) et de vérifier la stabilité de la réponse de l'appareil. C'est après cette opération que peut-être effectuée la courbe d'étalonnage du LMA-3 afin de vérifier la linéarité de sa réponse. La figure 7 correspond à la courbe d'étalonnage obtenue avec les débits suivants: F<sub>1</sub> = 1100 cm<sup>3</sup>/mn, F<sub>2,2</sub> = 1500 cm<sup>3</sup>/mn et F<sub>2,1</sub> variant de 10 à 250 cm<sup>3</sup>/mn. Le tableau ci-dessous indique les valeurs calculées de NO<sub>2</sub> et les valeurs lues sur le LMA-3.

F <sub>2,1</sub> en cm <sup>3</sup> /mn	10	30	50	70	90	110	130
[NO <sub>2</sub> ] CALC en ppb	2,1	6,3	10,3	14,2	18,1	21,8	25,5
[NO <sub>2</sub> ] LMA-3 en ppb	2,4	6,8	10,6	14,8	17,6	22,4	26,2

F <sub>2,1</sub> en cm <sup>3</sup> /mn	150	170	190	210	230	240	250
[NO <sub>2</sub> ] CALC en ppb	29	32,5	36	39,2	42,5	44,1	45,7
[NO <sub>2</sub> ] LMA-3 en ppb	28,8	32,8	36,6	39,8	42,4	44,4	45,7

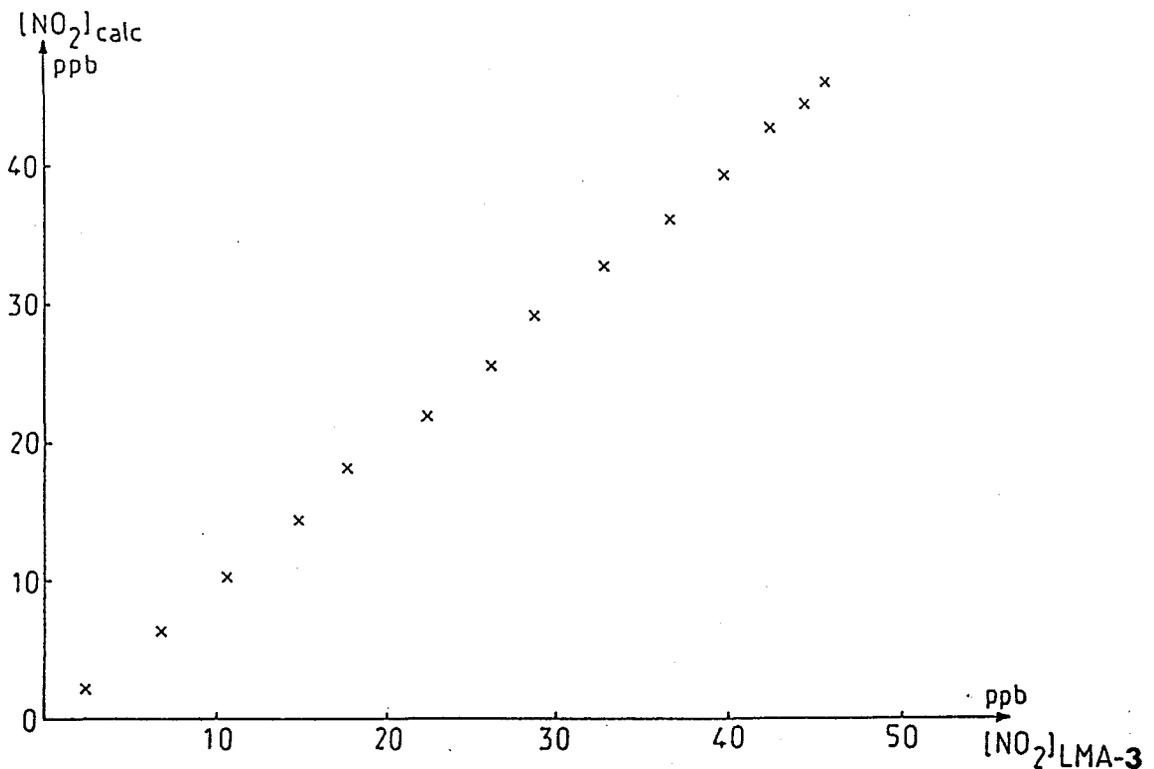


Figure 7 : courbe d'étalonnage du LMA-3

La réponse du LMA-3 est donc bien linéaire sur la gamme de concentration qui nous intéresse, ce qui nous permettra de vérifier si l'appareil est sujet à l'interférence d'autres espèces.

### 3.3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour tester cette influence, voici la démarche suivie : dans un premier temps, la carte de compensation électronique a été déconnectée et le LMA-3 a été étalonné à température ambiante avec un flux d'air contenant 44,1 ppb de NO<sub>2</sub> (méthode décrite précédemment). Nous avons alors enregistré la réponse du LMA-3 recevant une concentration constante de NO<sub>2</sub> et ceci en chauffant la pièce où nous travaillons.

Dans un second temps, et une fois la pièce revenue à la température initiale, la carte électronique a été rebranchée, le LMA-3 a été étalonné à nouveau (toujours avec la même valeur de concentration en NO<sub>2</sub> : 44,1 ppb) puis la température de la pièce a été augmentée de 7° C. Après avoir déconnecté le circuit de compensation, le signal ( $[NO_2]_{LMA-3}$ ) (figure 8) est passé de 44,1 (valeur correspondant à ce que l'appareil recevait) à 37,45 ppb : ce qui donne une décroissance de 2,15% par degré. Cette valeur se situe dans la gamme donnée par le constructeur.

La carte rebranchée, la température de la pièce revenue à 19°, la même expérience a été reproduite. Selon le constructeur, une augmentation de 7°C de la température de la pièce ne devrait pas avoir d'effet sur la réponse de l'appareil si la carte de compensation reste branchée. Or, la figure 8 démontre qu'une augmentation de 7° fait croître le signal de 44,1 à 50,3 ppb : soit un accroissement de 2% par degré. Il est donc clair que la carte électronique de compensation qui contrôle la tension appliquée au photomultiplicateur recueillant le signal de chimiluminescence est mal réglée. En fait, cette carte compense la décroissance du signal due à l'augmentation de la température de façon excessive : c'est à dire que la haute tension (voisine de 650 volts) est mal réajustée.

Nous avons remarqué ce phénomène en laissant le LMA-3 fonctionner toute une nuit durant en lui envoyant un flux d'air contenant une concentration constante de dioxyde d'azote générée par le tube à perméation. Nous avons enregistré la réponse de l'appareil sur table traçante et constaté que pendant la nuit, le signal NO<sub>2</sub> avait diminué puis réaugmenté le matin. Ce phénomène est facilement interprétable : pendant la nuit, la température baisse un peu dans la pièce. De ce fait le signal NO<sub>2</sub> augmente et la carte de compensation fait baisser la valeur de la haute tension ce qui entraîne une baisse du signal NO<sub>2</sub> du LMA-3. C'est le phénomène inverse de celui que nous avons reproduit.

Pour le reste des manipulations, nous avons laissé la carte branchée mais la température de la pièce a été surveillée pendant la durée des expériences. Comme celle-ci restait sensiblement constante et que les tests étaient de courtes durées, nous avons choisi de laisser la carte de compensation connectée.

Une documentation sur le réglage de la carte de compensation a été demandée à Scintrex. Ce réglage se fera prochainement car le LMA-3 fonctionnera dans un camion laboratoire où la température est plus difficile à contrôler.

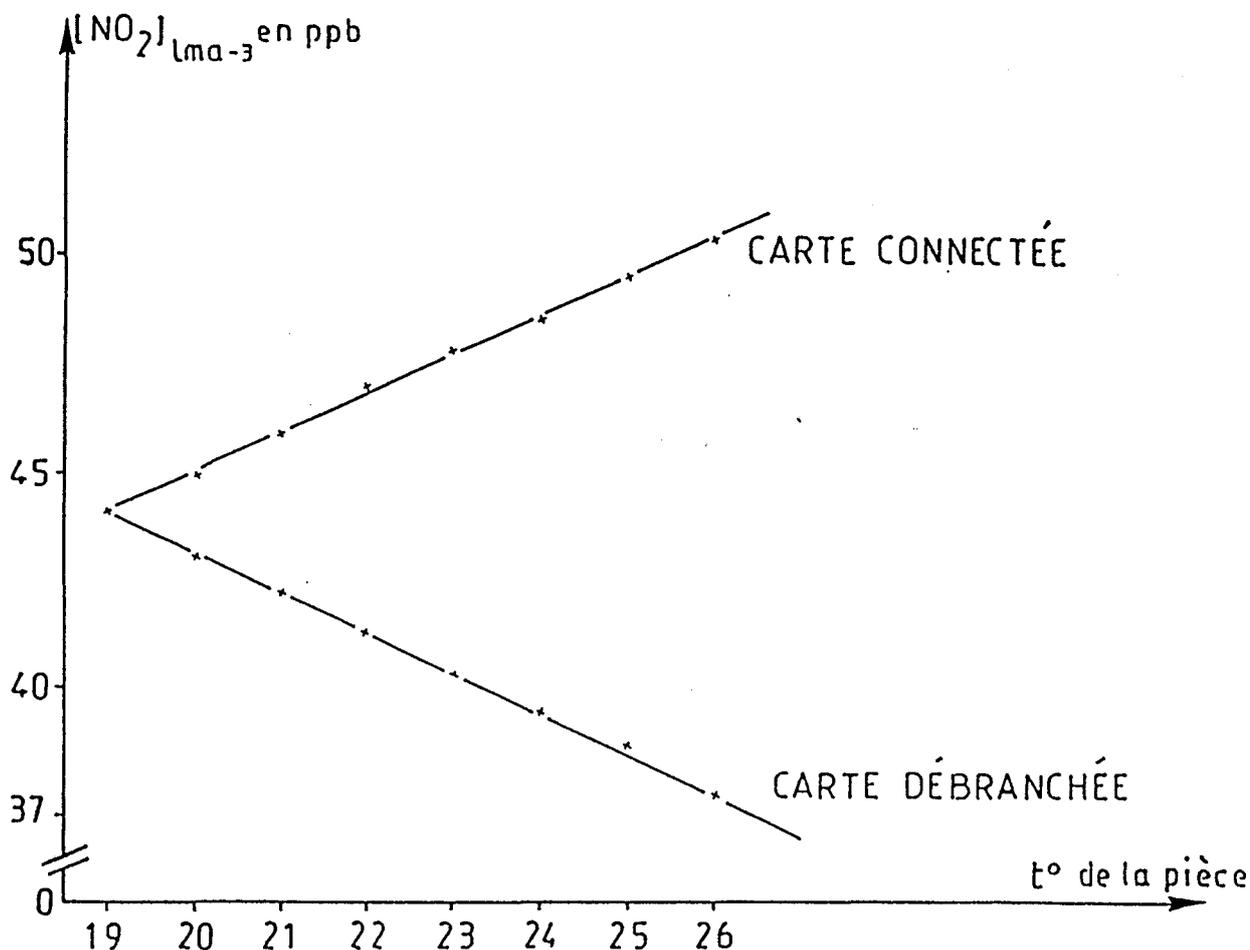


Figure 8 : influence de la température

### 3.4 - PREPARATION ET ESSAI D'UNE SOLUTION DE LUMINOL

La solution de luminol commercialisée par Scintrex, appelée Luminol II, est brevetée. Ses propriétés sont les suivantes selon le constructeur :

- le luminol II donne une réponse linéaire jusqu'à 50ppb de NO<sub>2</sub>. Au-dessus de 50 ppb, une autre solution de luminol est fournie (pour des mesures à l'émission par exemple).
- le luminol doit être conservé dans le noir et à 4°C (approximativement)
- sa composition a été ajustée pour minimiser les interférences d'autres composés et en particulier celle de l'ozone (nous en reparlerons)

On trouve une description de la composition de la solution de luminol dans la publication de WENDEL (1983). La réponse maximale est obtenue pour une concentration de NaOH de  $5 \cdot 10^{-2} M$ . Il faut de plus la présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pour réduire la sensibilité à l'ozone et accroître celle à NO<sub>2</sub>, la concentration optimale étant de  $10^{-2} M$  pour WENDEL et MAEDA (1980). Wendel ajoute du méthanol à 0,05% en volume et multiplie ainsi la réponse par 2. Cette solution que nous avons préparée avec soin a donné un résultat médiocre: on obtient au maximum une réponse égale à la moitié de celle obtenue avec le luminol II pour une même concentration de NO<sub>2</sub>.

Ceci s'explique du fait que le luminol II contient en fait un alcool dont on ne connaît pas la nature comme l'indique SHIFF (1986). Nous avons donc renoncé à utiliser notre propre solution de luminol après avoir essayé quelques alcools courants, et décidé de continuer à employer le luminol II.

### 3.5 - INTERFERENCES DE HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>

Avant de parler des tests effectués, voici les problèmes d'interférence signalés par le constructeur :

- l'ozone donne une interférence avec le luminol: celle-ci est inférieure à 1% (par rapport à une concentration équivalente de NO<sub>2</sub>)
- le PAN répond à moins de 25% (toujours pour une concentration équivalente de NO<sub>2</sub>)
- pas d'interférence pour SO<sub>2</sub>, HCHO, CO, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>
- pas d'informations pour HNO<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>

Nous avons à notre disposition des générateurs pouvant produire des flux gazeux d'acide nitrique, d'acide nitreux et de nitrate d'ammonium. Une description en est donnée dans le chapitre trois. Ces générateurs ont été mis au point par Fabrice CAZIER (1990).

Le LMA-3 a donc été étalonné avant chaque essai puis a été testé avec des concentrations croissantes de ces trois espèces: l'acide nitrique et les nitrates d'ammonium n'ont donné aucune réponse même pour des concentrations fortes n'ayant plus rien à voir avec celles rencontrées dans l'atmosphère. De même, l'acide nitreux donne un signal nul en-dessous de 100 ppb. Une concentration de 100 ppb n'est jamais atteinte dans l'atmosphère. Au-dessus de 100 ppb, on constate un signal très faible (0,1% en équivalent NO<sub>2</sub>).

### 3.6 - INTERFERENCE DE L'OZONE SEUL

Pour tester le LMA-3, nous lui avons d'abord envoyé de l'ozone seul provenant d'un générateur DASIBI dont voici la description. Le schéma de principe de l'appareil est représenté (figure 9). L'air passe alternativement soit dans la cellule de mesure, soit d'abord dans un système catalytique décomposant l'ozone sélectivement avant de passer dans la cellule. La différence entre les deux lectures donne la concentration en ozone. La cellule de mesure est représentée sur la figure 10. La lampe U.V. utilisée est une lampe à vapeur de mercure qui émet à 253,7 nm, émission où l'absorption de l'ozone est maximale.

Le destructeur d'ozone est un système catalytique de dioxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>, excellent catalyseur de la réaction: O<sub>3</sub> -----> 1,5 O<sub>2</sub>. L'ozone est ainsi sélectivement soustrait de l'échantillon gazeux. Les seuls interférences possibles sont dues à des molécules absorbant dans l'U.V. (mercure, produits organiques...). Ceci est la partie mesure de l'ozone.

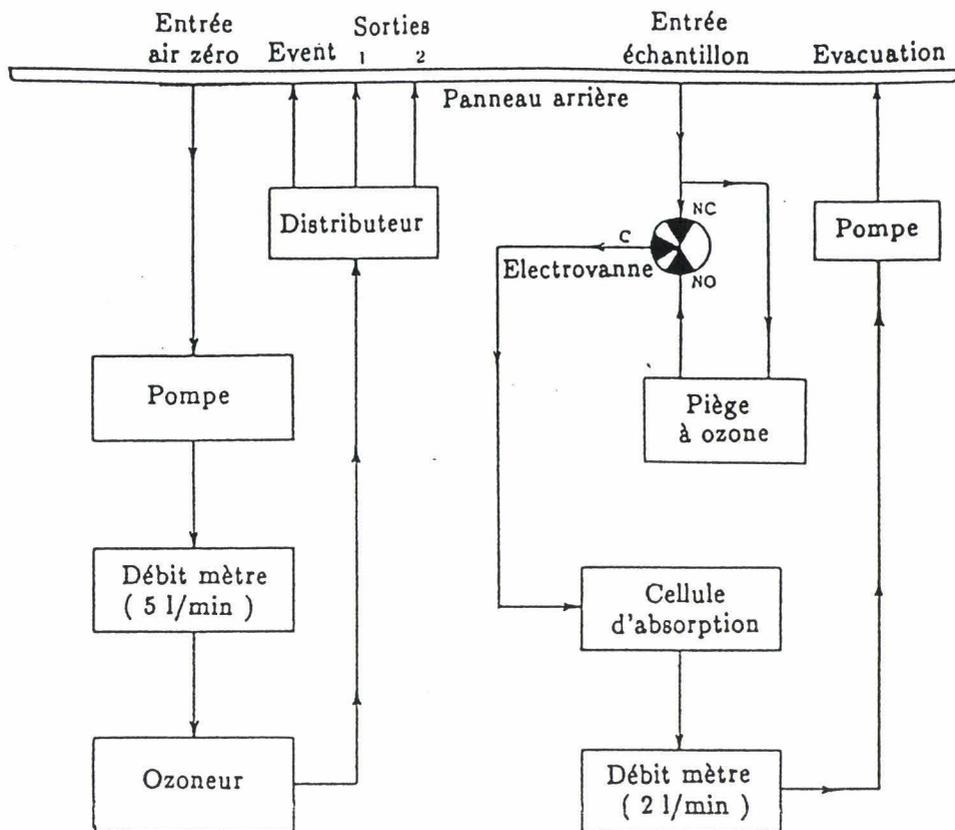


Figure 9 : schéma de principe de l'analyseur d'ozone

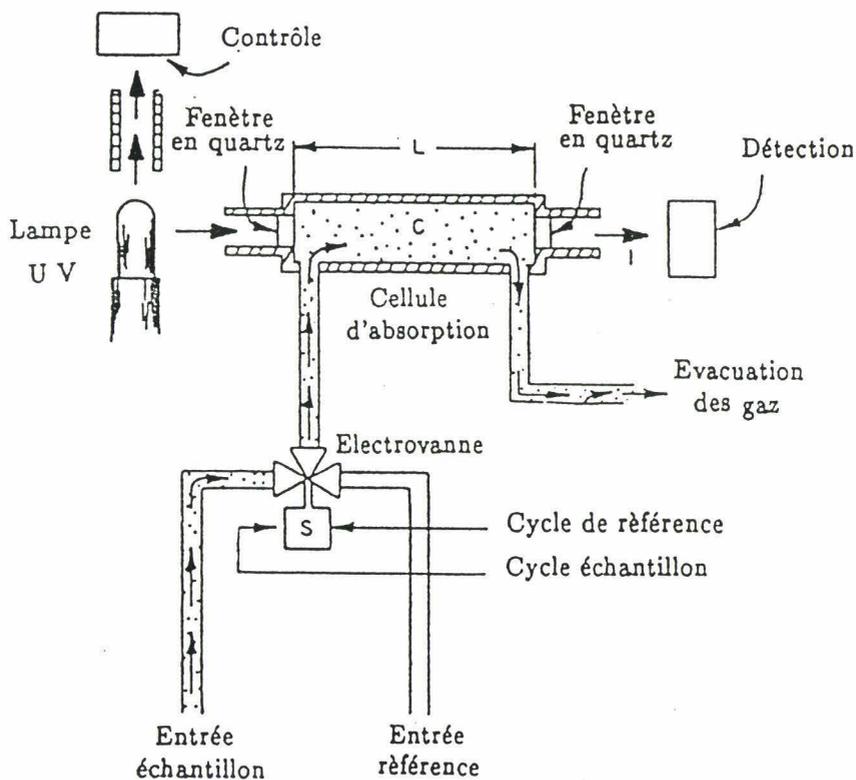


Figure 10 : cellule de mesure du DASIBI

Le DASIBI comporte également une partie générateur d'ozone. L'ozoneur est calibré pour étalonner la partie détection. Il s'agit d'une chambre à travers laquelle passe l'air ultra pur. Cet air est exposé à une lumière U.V. de longueur d'onde 185 nm, longueur d'onde à laquelle des molécules d'oxygène se cassent en radicaux  $O\cdot$  qui vont se recombinaison avec les molécules d' $O_2$  non affectées pour donner les molécules d'ozone. La quantité d'ozone ainsi produite est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière et donc ajustable. Ce type de générateur d'ozone semble préférable à ceux procédant par des décharges électriques pour générer un flux d'ozone stable. Pour tester l'analyseur de  $NO_2$  LMA-3, on lui envoie un flux d'ozone de concentration connue. Pour cela, on alimente le générateur d'ozone par de l'air ultra pur provenant du générateur AADCO. Une première partie de l'air sortant du générateur est alors envoyée dans le LMA-3 et une seconde partie dans le photomètre du DASIBI (ceci pour contrôler la concentration d'ozone envoyée dans le LMA-3). Avant chaque test, il est bien sûr nécessaire de refaire l'étalonnage du LMA-3 sur la concentration calculée de  $NO_2$  qu'on lui envoie. Après cette opération, l'ozone est dirigé vers l'entrée du LMA-3.

La courbe de la figure 11 donne le signal lu sur le LMA-3 en fonction de la concentration d'ozone affichée par le DASIBI. Ce dernier n'étant pas très fiable pour générer de très petites quantités d'ozone, le test d'interférence commence à 10 ppb d'ozone. Cette courbe montre que la réponse du LMA-3 à l'ozone n'est pas linéaire. Au-dessus de 160 ppb d'ozone, l'interférence est inférieure à 1% mais pour 10 ppb d'ozone, elle est de 5%. La courbe de la figure 12 montre l'interférence provoquée par l'ozone calculée en pourcentage. Cette interférence positive est supérieure à celle annoncée par le constructeur SCINTREX.

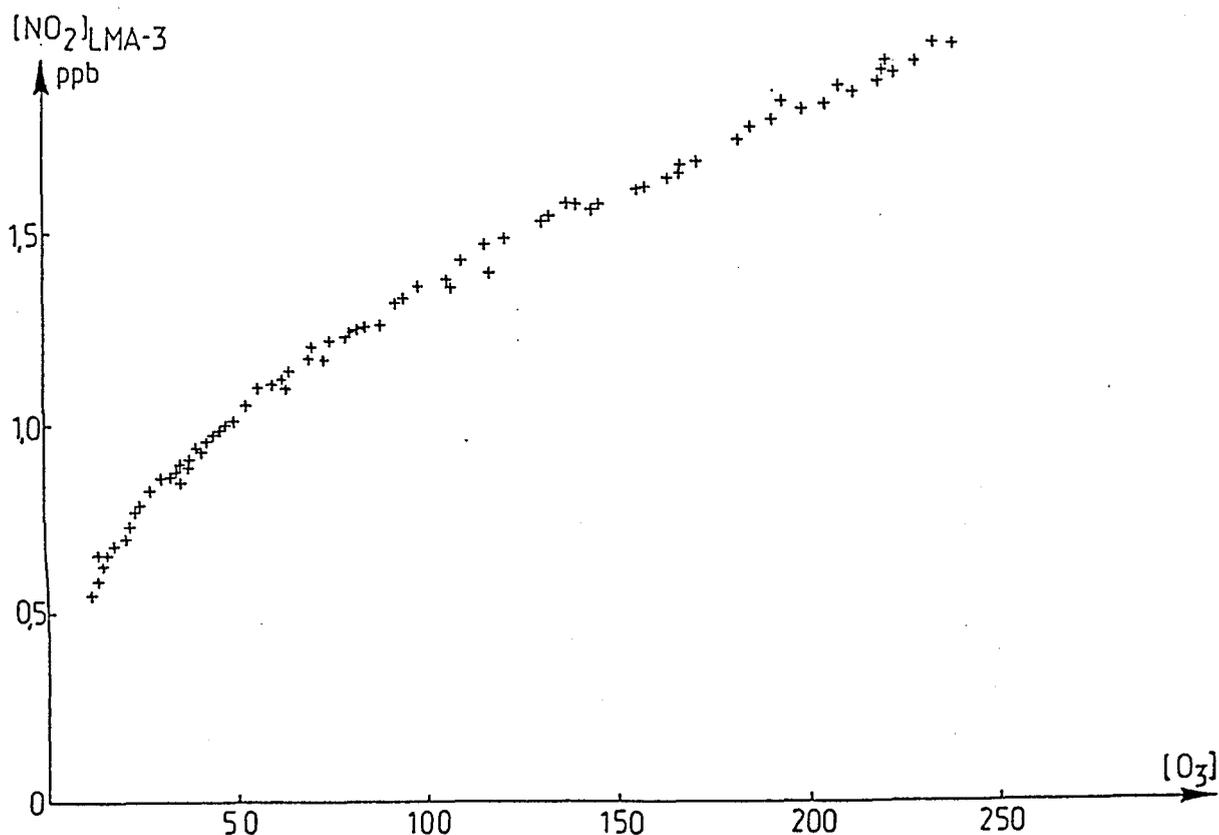


Figure 11 : réponse du LMA-3 à l'ozone

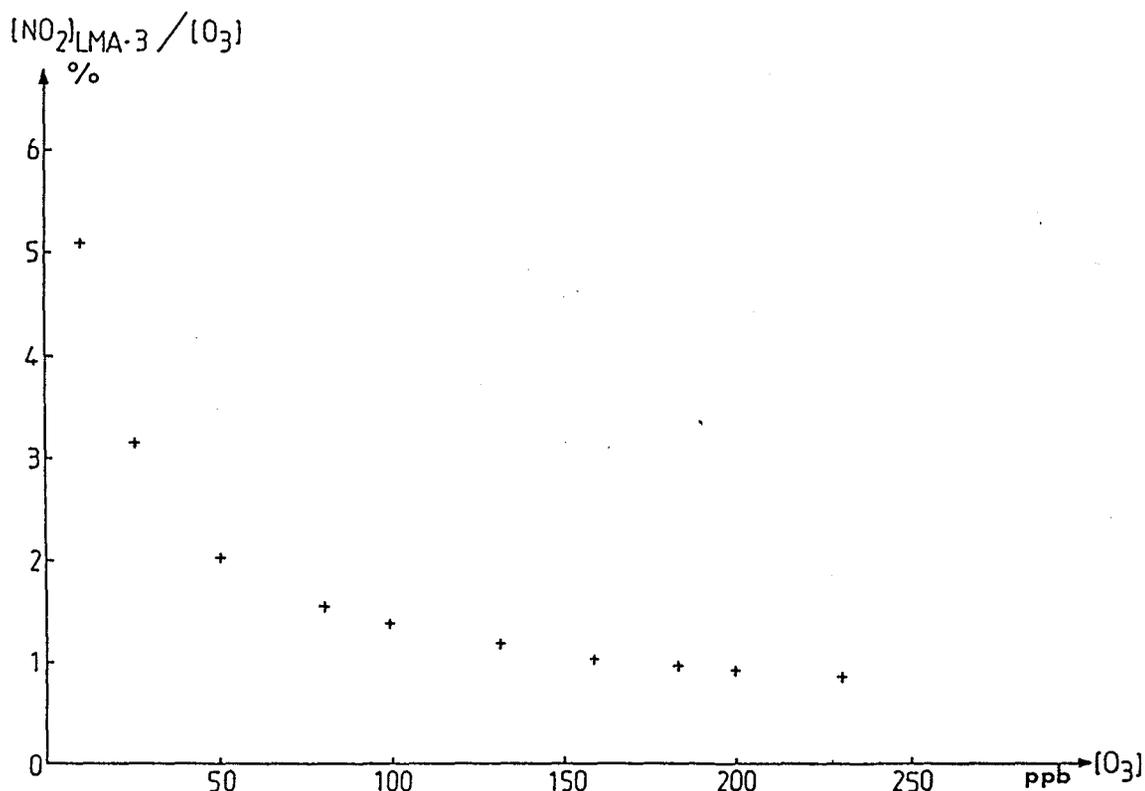


Figure 12 : interférence de l'ozone en pourcentage

### 3.7 - INTERFERENCE DU PAN

Le nitrate de peroxyacétyle, tout comme l'ozone, est un polluant secondaire de première importance. Il se forme dans les basses couches de l'atmosphère sous l'action de la partie U.V. du spectre solaire. Le PAN se forme par réaction du dioxyde d'azote avec le radical peroxyacétyle (DEMERJIAN, 1973) et on le trouve à des concentrations de plusieurs ppb, ce qui en fait un des oxydants photochimiques le plus étudié. En outre, le PAN a la fâcheuse propriété d'être un interférent pour les analyseurs de NO<sub>2</sub> par chimiluminescence vendus dans le commerce comme nous le verrons au chapitre suivant.

Les constructeurs du LMA-3 affirment que l'interférence due au PAN est de 25%. Toutefois, cette valeur reste incertaine et mérite d'être vérifiée. Pour cela, la solution la plus simple consiste à comparer les signaux de deux analyseurs à chimiluminescence. Le premier sera le LMA-3 et le second un AC 30M, analyseur qui sera décrit précisément dans le chapitre suivant et qui a la propriété de répondre à 100% au PAN. Cette réponse quantitative du PAN a été démontrée par Fabrice CAZIER (1990) qui a dosé le PAN par chromatographie à capture d'électron et a ainsi confirmé les résultats que l'on trouve dans la littérature (FORTUNAT, 1986).

La figure 13 montre le dispositif expérimental. La source de PAN en phase gazeuse, décrite plus précisément au chapitre suivant, sera mise en service de manière à produire un flux d'air (contenant du PAN) à plus de 3 l/mn car les deux appareils pompent approximativement chacun 1,5 l/mn. On pourra de cette manière comparer les signaux donnés par le PAN quand il passe dans le LMA-3 (taux de conversion à déterminer) et dans l'AC 30M où il est converti à 100%.

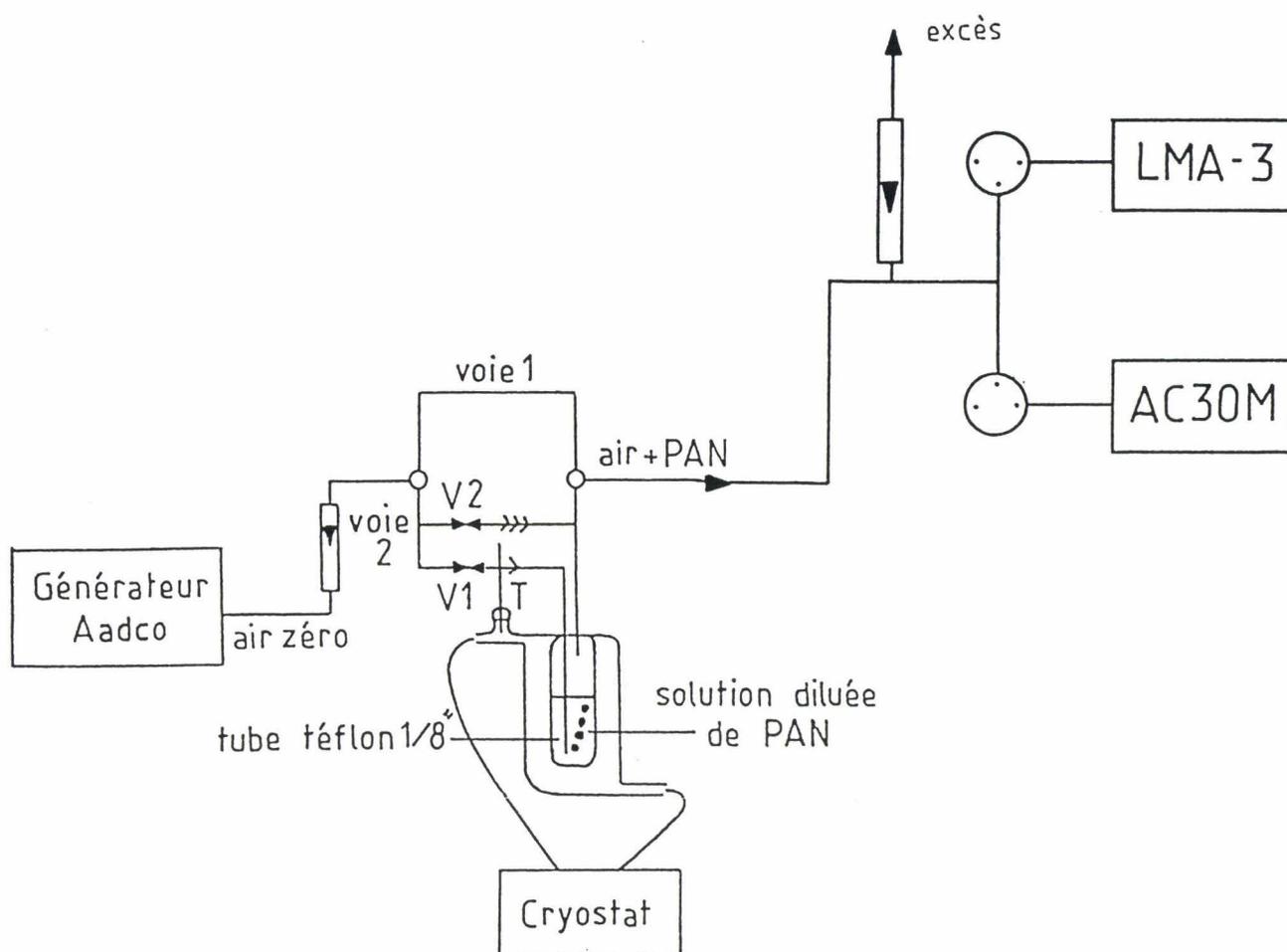
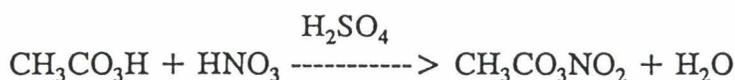


Figure 13 : dispositif expérimental pour l'estimation de l'interférence du PAN

La valeur relevée sur l'AC 30M sera donc considérée comme étant celle de la concentration de PAN effective à la sortie du générateur et donc à l'entrée de l'analyseur au luminol que nous voulons tester.

Nos premiers essais ont été réalisés avec une solution de PAN synthétisée au laboratoire et conservée à  $-18^{\circ}\text{C}$  pendant 1 an. L'interférence du PAN sur le LMA-3 était alors de 35 à 40%. Toutefois, la solution de PAN étant très âgée, nous avons vérifié par chromatographie et par IR si le PAN ne s'était pas décomposé et nous avons alors constaté que les quantités de PAN en solution étaient très faibles. Les signaux lus sur les deux appareils n'étaient donc pas exploitables car ils correspondaient sans doute à des produits de décomposition du PAN. Nous avons donc synthétisé une nouvelle solution de PAN en utilisant la méthode de STEPHENS. Un mélange d'acide nitrique et sulfurique agit sur l'acide peracétique et donne du PAN avec une très bonne sélectivité. Le PAN est donc formé en phase liquide. L'acide peracétique est d'abord préparé par addition de peroxyde d'hydrogène préalablement concentré sur de l'acide acétique.



L'identification du PAN par chromatographie et par IR s'étant révélée concluante, nous avons alors procédé aux expériences de réponse du nitrate de peroxyacétyl sur le LMA-3.

Les précautions prises pour faire cette expérience sont importantes. En effet, il faut que les deux appareils soient parfaitement étalonnés faute de quoi les mesures seraient faussées. Des difficultés sont quand même apparues car la réponse du PAN sur l'AC 30M est nettement plus stable que celle donnée par le LMA-3, ce dernier étant beaucoup plus sensible et sa réponse au PAN semblant varier davantage que celle de l'AC 30M. Les courbes des figures 14 et 15 montrent deux manipulations effectuées à quelques jours d'intervalle. Il est, au vu de ces courbes, difficile de donner un facteur de réponse vraiment précis car d'une part la réponse du LMA-3 fluctue énormément et dépend beaucoup plus de la stabilité de la source de PAN que celle de l'AC 30M, et d'autre part l'étalonnage du LMA-3 conditionne plus fortement la réponse du PAN que celui de l'AC 30M, ce dernier étant un analyseur beaucoup moins sensible que le LMA-3.

Il est de plus évident que le PAN se décompose assez rapidement quoique thermostaté à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Ceci explique la différence entre les manipulations 1 et 2 de la figure 14 et les manipulations 3 et 4 de la figure 15.

De toute façon, la réponse du PAN est bien supérieure aux 25% annoncés par le constructeur et avoisine les 70%. Ce facteur a été obtenu de nombreuses fois et prouve que la séparation de PAN et du  $\text{NO}_2$  est chose délicate en ce qui concerne leur analyse dans l'atmosphère.

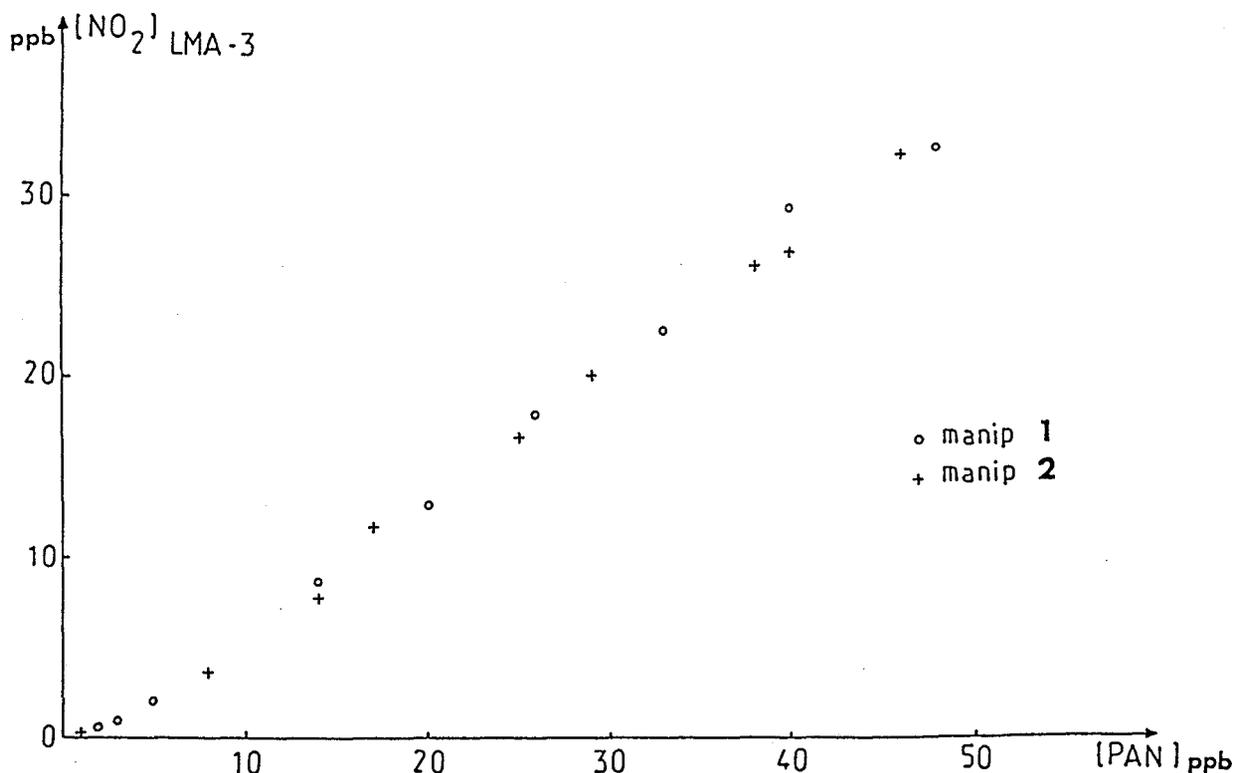


Figure 14 : courbes de réponse du PAN (manip. 1 et 2)

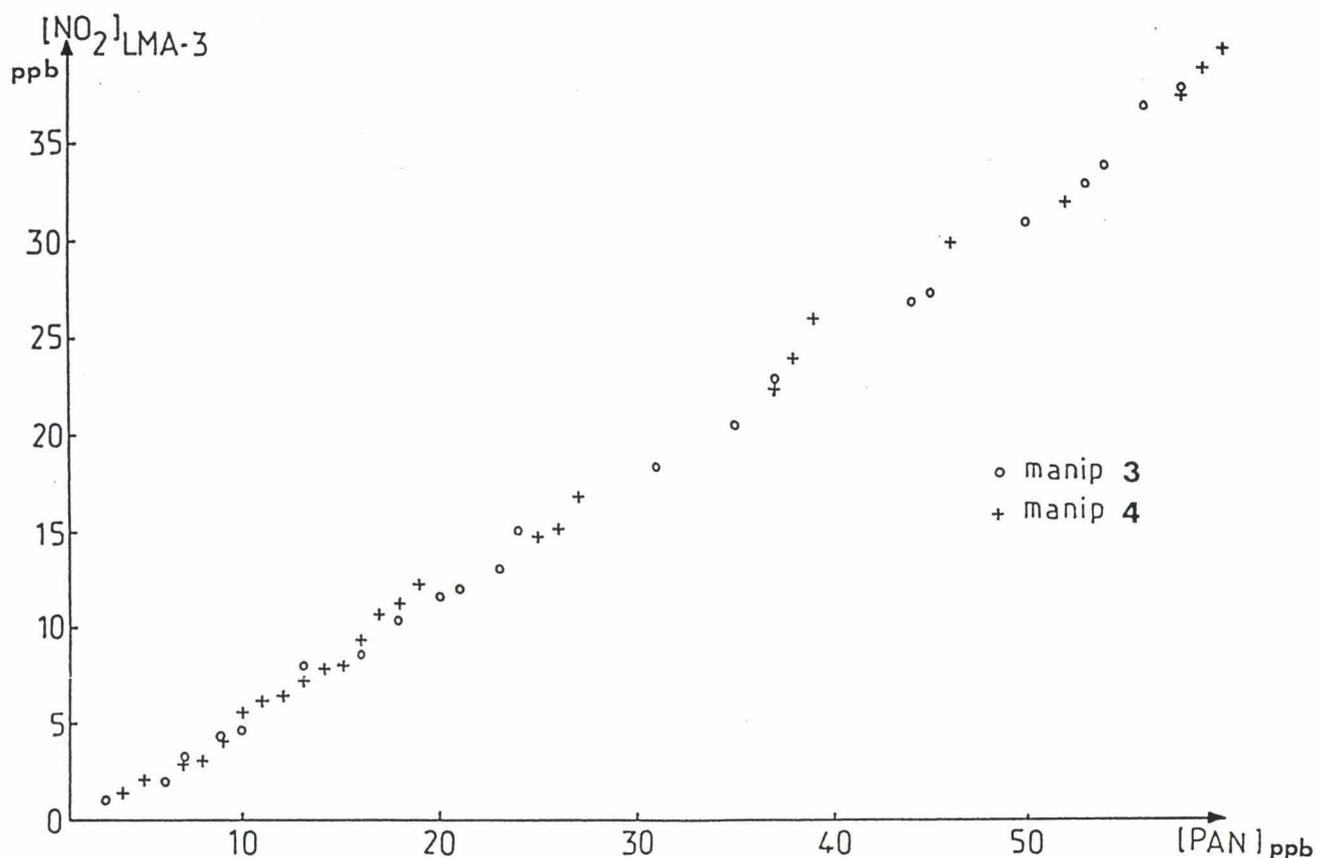


Figure 15 : courbes de réponse du PAN (manip. 3 et 4)

#### 4. - TEST DU LMA-3 AVEC DES MELANGES NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>-PAN

##### 4.1 - TEST DU LMA-3 AVEC UN MELANGE NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>

Après avoir testé l'effet engendré par l'ozone sur le signal  $NO_2$  du LMA-3, il semble logique de tester plus précisément ce qui se produit en réalité dans l'atmosphère. Pour cela, il nous faut produire un flux d'air contenant à la fois  $NO_2$  et  $O_3$ . En réalisant le montage de la figure 16, on arrive à réaliser de tels mélanges.

Les concentrations avant dilution et les débits respectifs de  $NO_2$  et d' $O_3$  sont connus. On peut en déduire les concentrations en  $NO_2$  et  $O_3$  qui seront envoyées dans le LMA-3. On devrait logiquement s'attendre à observer un signal  $NO_2$  donné par le LMA-3 supérieur à la concentration de  $NO_2$  calculée après dilution puisque l'ozone seul donne lui aussi un signal positif. Or, dès les premiers essais, nous avons constaté que l'ozone introduit une interférence négative en synergie avec le dioxyde d'azote.

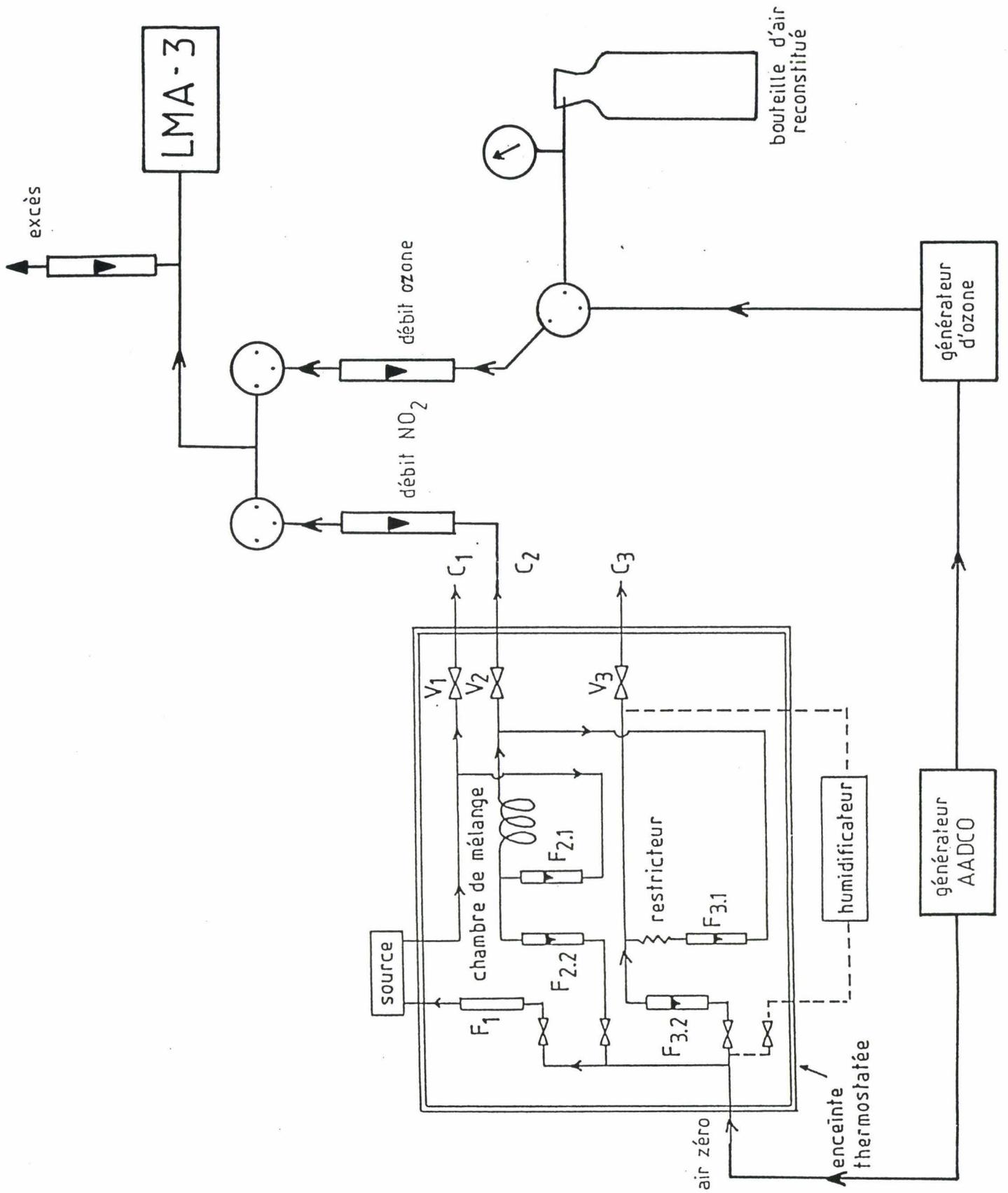


Figure 16 : schéma du dispositif expérimental permettant de tester les mélanges  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$  sur le LMA-3

C'est à dire que la valeur donnée par le LMA-3 recevant le mélange  $O_3 + NO_2$  est toujours inférieure à la valeur correspondant à la concentration de  $NO_2$  calculée dans ce mélange.

Le tableau de la figure 17 donne respectivement  $F_{2,1}$ , le débit d'ozone,  $[O_3]$  calculée après dilution,  $[NO_2]$  calculée après dilution,  $[NO_2]$  lue sur le LMA-3 après dilution et le rapport:  $[NO_2]_{lue} / [NO_2]_{calculée}$  en %. Les débits  $F_1$  et  $F_{22}$  restent constants ( $F_1 = 1100 \text{ cm}^3/\text{mn}$  et  $F_{22} = 1500 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ).

	1	2	3	4	5	6	7
$F_{2,1}$ en $\text{cm}^3/\text{mn}$	40	60	80	100	120	140	160
d $O_3$ en l/mn	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2	2,25
$[O_3]_c$ en ppb	42,3	42,6	42,9	42,1	42,4	42,7	42,5
$[NO_2]_c$ en ppb	3,25	5,03	6,78	8,00	9,67	11,32	13,24
$[NO_2]_{lue}$ en ppb	2,4	3,2	3,6	3,8	4,5	5,2	5,7
$[NO_2]_{lue}/[NO_2]_{calc}$	73,6	63,6	53,1	47,5	46,5	45,9	43,1

	8	9	10	11	12	13	14	15
$F_{2,1}$ en $\text{cm}^3/\text{mn}$	180	200	220	240	240	240	240	240
d $O_3$ en l/mn	2,25	2,3	2,3	2,35	2,35	2,3	2,4	2,4
$[O_3]_c$ en ppb	42,7	42,5	42,8	42,6	42,6	86,1	42,0	42,0
$[NO_2]_c$ en ppb	14,24	15,26	16,08	16,42	18,76	19,00	18,53	18,53
$[NO_2]_{lue}$ en ppb	6,1	6,5	6,8	7,1	7,9	8,0	7,9	8,3
$[NO_2]_{lue}/[NO_2]_c$	44,8	42,6	44,3	43,3	42,1	42,1	42,6	44,8

Figure 17 : tableau récapitulant le test du LMA-3 avec des mélanges  $NO_2-O_3$

Ce tableau montre que pour une concentration d'ozone d'environ 42 ppb et une concentration de  $NO_2$  allant de 3 à 20 ppb, il existe une interférence qui provoque une baisse du signal du LMA-3. Cette interférence est donc très sous-estimée par le fabricant de l'appareil qui affirme qu'au dessus de 5 ppb de  $NO_2$ , l'interférence de l'ozone est négligeable. On observe par ailleurs qu'une concentration d'ozone doublée à la même influence sur le signal du LMA-3 (essai 12 par rapport à l'essai 13).

De plus nous avons vérifié que cette réponse est pratiquement indépendante de la longueur du tube téflon séparant le LMA-3 du lieu où se produit le mélange (10 mètres pour l'essai 14 et 58 cm pour l'essai 15). En effet, plus le tube est long, plus le temps permis à la réaction éventuelle entre  $O_3$  et  $NO_2$  est important.

Il est également difficile d'expliquer le fait visible sur ce tableau que la réponse du LMA-3 atteigne un palier situé un peu au-dessus de 40% (ce pourcentage étant le rapport de la concentration mesurée sur celle calculée) alors que la concentration de  $NO_2$  est encore croissante.

Trois hypothèses peuvent être envisagées pour éclaircir les observations effectuées :

- $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  réagissent entre eux dès le mélange ( $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \text{ -----} > \text{NO}_3\cdot$ ) , ce qui consomme une partie du  $\text{NO}_2$ , qui n'est donc pas lue.
- $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  ne réagissent pas entre eux mais l'interférence se produit dans la chambre où se déroule la réaction.
- Une combinaison de ces deux phénomènes.

Pour choisir une de ces explications, nous avons essayé de réaliser un piège capable de retenir sélectivement l'ozone. En effet, si sur une première voie passe le mélange  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$  et sur une seconde ce même mélange passant sur un piège à ozone laissant le dioxyde d'azote le traverser, il sera alors possible de faire la part des choses. La comparaison de la réponse du LMA-3 sur les deux voies permettra de trancher. C'est ce que nous examinerons plus loin.

#### 4.2 - TEST DU LMA-3 AVEC UN MELANGE PAN- $\text{NO}_2$

Le but de ce test est de vérifier si le PAN se comporte comme l'ozone ou bien si son signal s'ajoute à celui de  $\text{NO}_2$ . Cette expérience a donc été réalisée pour le LMA-3 mais également pour l'AC 30 M (appareil décrit au chapitre suivant). Le schéma du dispositif expérimental est représenté figure 18. Le but de l'opération est de comparer la somme  $[\text{PAN}] + [\text{NO}_2]$  (calculée théoriquement à partir des débits de PAN et de  $\text{NO}_2$  et de leur concentration avant dilution) au signal lu sur le LMA-3 et correspondant normalement à la somme  $[\text{PAN}] + [\text{NO}_2]$  après dilution.

Donc, soient :

- $[\text{NO}_2]_0$  = concentration de  $\text{NO}_2$  à la sortie du banc de dilution en ppb
- $[\text{PAN}]_0$  = concentration de PAN à la sortie du générateur donnée par l'analyseur (Pour l'AC30M ce sera la concentration réelle, pour le LMA-3 ce sera la réponse du PAN (environ 70%)).
- $d_{\text{NO}_2}$  = débit du flux d'air contenant  $\text{NO}_2$  en l/min
- $d_{\text{PAN}}$  = débit du flux d'air contenant le PAN en l/min
- $[\text{PAN}]_1$  = signal donné par le PAN sur l'analyseur après dilution
- $[\text{NO}_2]_1$  = signal donné par le  $\text{NO}_2$  sur l'analyseur après dilution

Nous avons donc :

$$[\text{NO}_2]_1 = [\text{NO}_2]_0 \cdot \frac{d_{\text{NO}_2}}{d_{\text{PAN}} + d_{\text{NO}_2}}$$

et

$$[\text{PAN}]_1 = [\text{PAN}]_0 \cdot \frac{d_{\text{PAN}}}{d_{\text{PAN}} + d_{\text{NO}_2}}$$

$$\text{et au total } [\text{NO}_2]_1 + [\text{PAN}]_1 = \frac{d_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_0 + d_{\text{PAN}} [\text{PAN}]_0}{d_{\text{NO}_2} + d_{\text{PAN}}}$$

Si on choisit  $d_{\text{NO}_2} = d_{\text{PAN}}$ , on aura donc:

$$[\text{NO}_2]_1 + [\text{PAN}]_1 = \frac{[\text{NO}_2]_0 + [\text{PAN}]_0}{2}$$

C'est cette relation que l'on se propose de vérifier.

$[\text{NO}_2]_1 + [\text{PAN}]_1$  correspond en fait à la valeur affichée par l'analyseur quand on lui envoie le mélange de ces deux polluants. Voici le déroulement de l'expérience:

1-  $d_{\text{NO}_2} = 0$  et  $d_{\text{PAN}} = 1.8$  alors AC30M =  $[\text{PAN}]_0 = 42$  ppb

2-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.8 = F_{22}$  et  $0 = F_{21}$ ) et  $d_{\text{PAN}} = 1.8$  alors  
AC30M =  $[\text{PAN}]_1 = 20$  ppb

3-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.6 + 0.2$ ) et  $d_{\text{PAN}} = 1.8$  alors  
AC30M =  $[\text{PAN}]_1 + [\text{NO}_2]_1 = 35$  ppb (valeur mesurée)

4-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.6 + 0.2$ ) et  $d_{\text{PAN}} = 0$  alors  
AC30M =  $[\text{NO}_2]_0 = 30$  ppb

Donc :

$$[\text{NO}_2]_1 + [\text{PAN}]_1 = \frac{[\text{NO}_2]_0 + [\text{PAN}]_0}{2} = \frac{30 + 42}{2} = 36 \text{ ppb (valeur calculée)}$$

La même expérience a été réalisée par le cheminement inverse :

1-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.6 + 0.2$ ) et  $d_{\text{PAN}} = 0$  alors  
AC30M =  $[\text{NO}_2]_0 = 30$  ppb

2-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.6 + 0.2$ ) et  $d_{\text{PAN}} = 1.8$  avec  $[\text{PAN}] = 0$  alors  
AC30M =  $[\text{NO}_2]_1 = 15$  ppb

3-  $d_{\text{NO}_2} = 1.8$  ( $1.6 + 0.2$ ) et  $d_{\text{P.A.N.}} = 1.8$  avec  $[\text{PAN}] > 0$  alors  
AC30M =  $[\text{PAN}]_1 + [\text{NO}_2]_1 = 39$  ppb (valeur mesurée)

4-  $d_{\text{NO}_2} = 0$  et  $d_{\text{PAN}} = 1.8$  (même concentration que dans 3-)  
alors AC30M =  $[\text{PAN}]_0 = 51$  ppb

Donc :

$$[\text{PAN}]_1 + [\text{NO}_2]_1 = \frac{[\text{NO}_2]_0 + [\text{PAN}]_0}{2} = \frac{30 + 51}{2} = 40,5 \text{ ppb (valeur calculée)}$$

On peut déjà déduire de ces deux expériences que le P.A.N. et le NO<sub>2</sub> s'ajoutent algébriquement en ce qui concerne l'AC30M, car les valeurs mesurées: 35 puis 39 ppb correspondent bien aux valeurs calculées d'après les concentrations initiales de PAN et de NO<sub>2</sub>, valeurs calculées qui sont de 36 et 40,5 ppb pour les deux expériences.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le LMA-3 :

1-  $d_{NO_2} = 0$  et  $d_{PAN} = 1.7$  alors LMA-3 =  $[PAN]_0 = 15.6$  ppb

2-  $d_{NO_2} = 1.7$  avec  $[NO_2] = 0$  et  $d_{PAN} = 1.7 (= [1])$  alors  
LMA-3 =  $[PAN]_1 = 7.8$  ppb

3-  $d_{NO_2} = 1.7 (1.5 + 0.2)$  et  $d_{PAN} = 1.7 (= [1])$  alors  
LMA-3 =  $[PAN]_1 + [NO_2]_1 = 28.7$  ppb (valeur mesurée)

4-  $d_{NO_2} = 1.7 (1.5 + 0.2)$  et  $d_{PAN} = 0$  alors  
LMA-3 =  $[NO_2]_0 = 37.6$  ppb (valeur calculée=37,6)

Donc :

$$[PAN]_1 + [NO_2]_1 = \frac{[PAN]_0 + [NO_2]_0}{2} = \frac{15.6 + 37.6}{2} = 26.6 \text{ ppb (valeur calculée)}$$

On fait la même expérience par le cheminement inverse:

1-  $d_{NO_2} = 1.6 (1.4 + 0.2)$  et  $d_{PAN} = 0$  alors  
LMA-3 =  $[NO_2]_0 = 40.3$  ppb (valeur calculée = 40 ppb)

2-  $d_{NO_2} = 1.6 (1.4 + 0.2)$  et  $d_{PAN} = 1.6$  avec  $[PAN] = 0$  alors  
LMA-3 =  $[NO_2]_1 = 20.1$  ppb

3-  $d_{NO_2} = 1.6 (1.4 + 0.2)$  et  $d_{PAN} = 1.6$  avec  $[PAN] > 0$  alors  
LMA-3 =  $[NO_2]_1 + [PAN]_1 = 38.3$  ppb (valeur mesurée)

4-  $d_{NO_2} = 0$  et  $d_{PAN} = 1.6 (= [3])$  alors LMA-3 =  $[PAN]_0 = 37.9$  ppb

Donc :

$$[PAN]_1 + [NO_2]_1 = \frac{[PAN]_0 + [NO_2]_0}{2} = \frac{37.9 + 40.3}{2} = 39.1 \text{ ppb (valeur calculée)}$$

Les valeurs mesurées (c'est à dire celles que donne le LMA-3): 28,7 puis 38,3 sont proches des valeurs calculées qui sont respectivement de 26,6 et 39,1 ppb.

Pour le LMA-3, on constate donc bien que les réponses du PAN et du NO<sub>2</sub> s'ajoutent algébriquement tout comme pour l' AC30M.

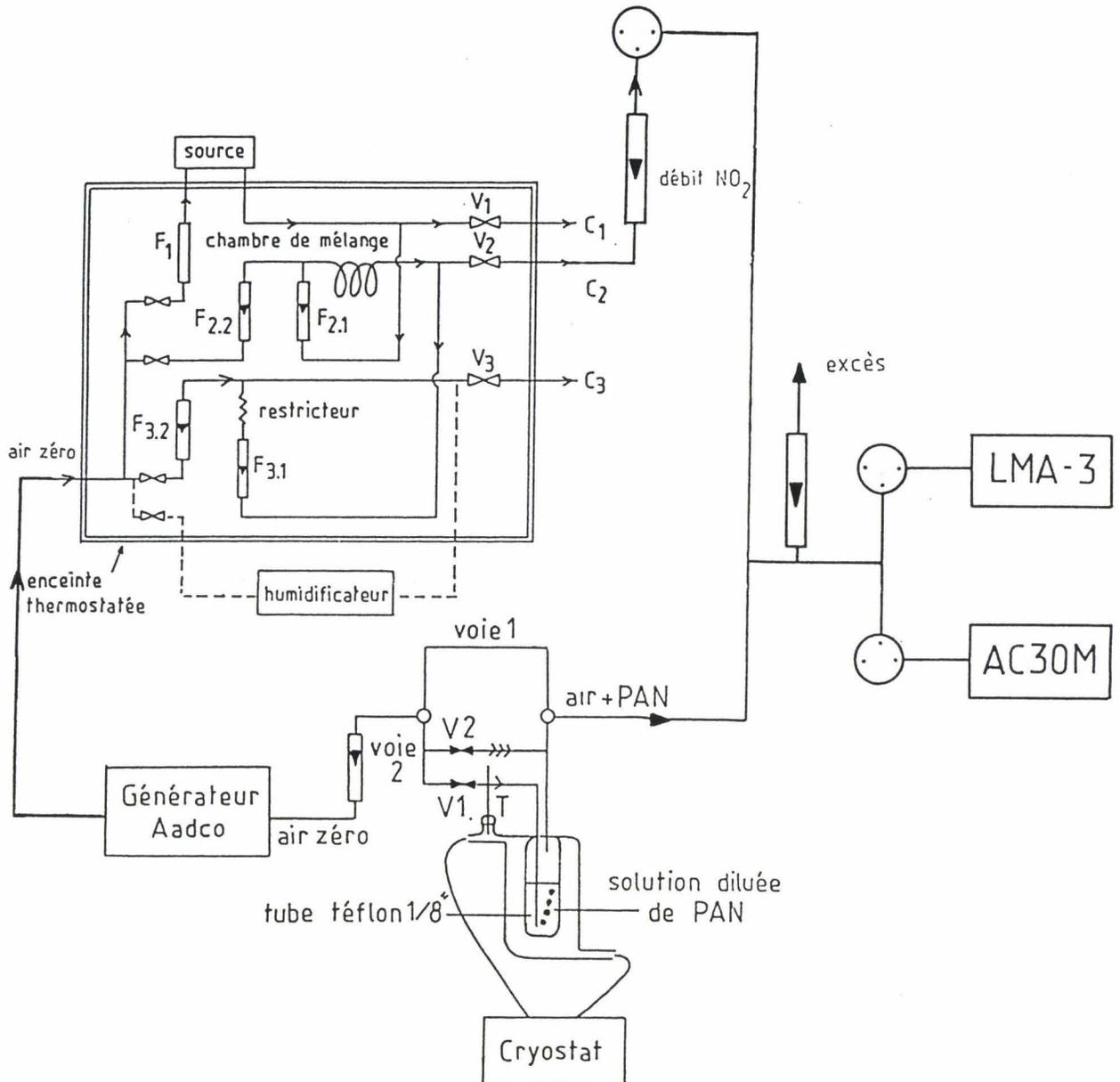


Figure 18 : dispositif expérimental permettant le test du LMA-3 à un mélange PAN-NO<sub>2</sub>

## **5. - ESSAIS DE PIEGES CAPABLES D'ELIMINER LES INTERFERENCES DUES A L'OZONE ET AU PAN SUR LE LMA-3**

### **5.1 - CAS DU PAN**

#### **5.1.1 - SOLUTIONS ENVISAGEABLES**

Pour remédier au problème posé par le PAN, il existe trois solutions pour que cet oxydant photochimique n'interfère plus avec les mesures de NO<sub>2</sub>.

- Doser le PAN simultanément par chromatographie en phase gazeuse et retrancher le signal du PAN de celui de NO<sub>2</sub> donné par le LMA-3 (sans oublier de multiplier la concentration de PAN mesurée chromatographiquement par le facteur de conversion déterminé précédemment)

- Eliminer le PAN sélectivement du flux d'air entrant dans l'analyseur

- Retenir le NO<sub>2</sub> et laisser passer le PAN dans le LMA-3

La première solution est réalisable mais elle a l'inconvénient de nécessiter l'utilisation d'un chromatographe. De plus, le traitement informatique des concentrations des différentes espèces que nous voulons doser s'en trouverait compliqué.

La deuxième solution semble la meilleure mais nous ne connaissons pas à ce jour le piège capable de retenir sélectivement le PAN mis à part une colonne chromatographique. Toutefois, une telle colonne serait gênante car elle créerait d'énormes pertes de charges incompatibles avec l'utilisation du LMA-3. De plus le PAN retenu sur la colonne finirait par ressortir à plus ou moins brève échéance.

C'est la troisième et dernière solution qui semble la plus envisageable car il serait possible, par une mesure alternative de la somme NO<sub>2</sub> + PAN puis du PAN seul, d'obtenir NO<sub>2</sub> par différence (le problème lié à l'ozone étant réglé). Le problème consistant à retenir le NO<sub>2</sub> sans retenir le PAN a été abordé par une équipe italienne (BUTTINI, 1987). Cette équipe utilise la technique du dénudeur annulaire dont voici le principe: deux cylindres de verre concentriques aux parois dépolies sont recouverts d'un absorbant (voir figure 19). Un flux d'air contenant un polluant passe par ce dénudeur annulaire. L'air échantillonné passe donc entre la paroi externe du tube de plus petit diamètre et la paroi interne du tube de plus grand diamètre. C'est dans cet espace annulaire que les molécules de gaz diffusent vers les parois et y sont retenues.

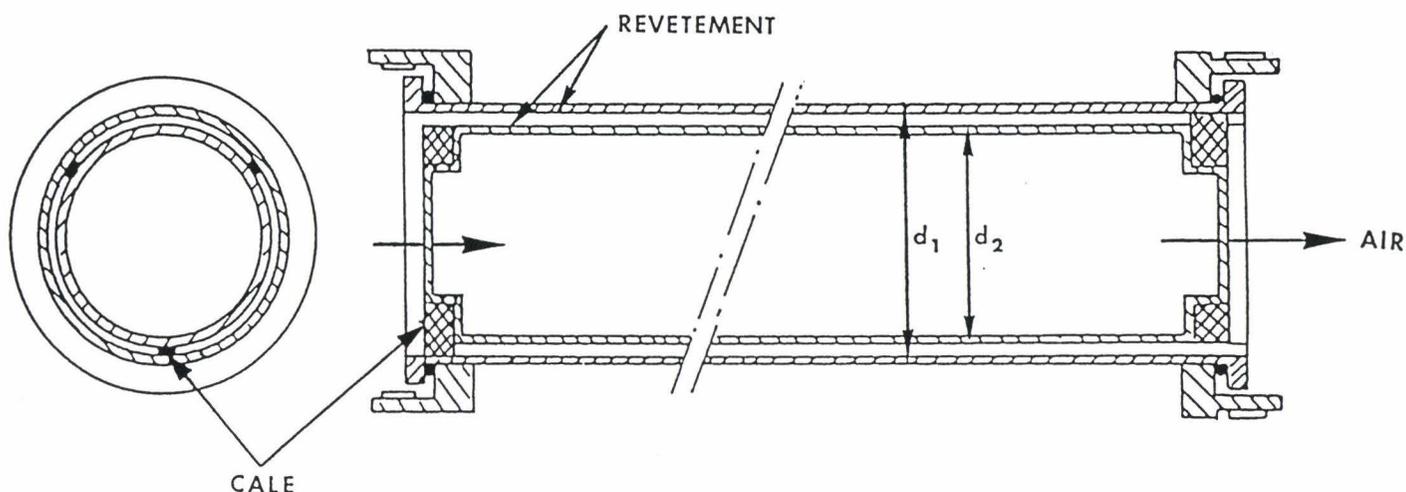


Figure 19 : schéma d'un dénudeur annulaire

Le revêtement proposé par l'équipe italienne est une solution de méthanol contenant 5% de NaOH et 10% de guaiacol, un alcool de formule  $2-(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Après avoir préparé cette solution, il faut en imprégner les parois du dénudeur, puis sécher celui-ci avec de l'air ultra pur. Le dénudeur est alors prêt à l'emploi: il se positionne verticalement pour éviter le dépôt des particules et poussières contenues dans l'air. Les tests que nous avons effectués pour  $\text{NO}_2$  se sont révélés positifs puisque la totalité du dioxyde d'azote traversant le dénudeur était retenue. Malheureusement, en faisant passer le PAN au travers de ce piège nous avons constaté que celui-ci était retenu à 80%.

En jouant sur la concentration de guaiacol, on arrive à faire passer davantage le PAN mais le  $\text{NO}_2$  n'est alors plus retenu à 100%. Nous avons donc décidé d'abandonner cette méthode.

Récemment, nous avons appris que le fabricant du LMA-3 avait développé un piège ayant les caractéristiques que nous recherchons afin semble-t-il de pouvoir régler le problème dû à l'interférence du PAN. Ce piège a été testé par l'équipe canadienne durant l'été 1990 et a donné d'excellents résultats selon eux : le  $\text{NO}_2$  serait détruit à plus de 99% et plus de 95% du PAN passerait au travers de ce piège.

### 5.1.2 -DESCRIPTION DU PIERGE SCINTREX POUR LE PAN

Ce piège que nous avons testé nous-même est en fait constitué d'une simple ampoule de verre que l'on bourre avec une recharge de fibre de verre de couleur noirâtre. L'ampoule est livrée avec un filtre en téflon qui empêche la poudre noire de pénétrer dans le LMA-3. Si on enlève le filtre, de fines particules sont entraînées dans le circuit d'air et ont pour conséquence de réduire la réponse du  $\text{NO}_2$  quand il passe dans le circuit où se sont déposées les particules.

Des tests que nous avons effectués avec un mélange de fibre de verre et de charbon activé ont donné des résultats pratiquement identiques à ceux obtenus avec les recharges canadiennes. Il semble donc bien que la poussière noire qui se dégage des fibres soient des particules très fines de charbon actif. Voici donc les résultats obtenus en faisant passer dans le piège Scintrex une concentration connue de  $\text{NO}_2$  puis de PAN.

### 5.1.3 - ESSAI DU PIEGE SCINTREX AVEC LE $\text{NO}_2$

Après étalonnage du LMA-3, nous avons fait passer en continu 21,3 ppb de  $\text{NO}_2$ . La courbe de la figure 20 montre le résultat obtenu en insérant en ligne le piège canadien. On constate que celui-ci laisse passer au début une proportion très faible de  $\text{NO}_2$  mais qu'ensuite cette proportion augmente très vite pendant 1 heure puis plus lentement par la suite. Ceci ne correspond pas au résultat attendu puisque ce piège était censé retenir plus de 99% du  $\text{NO}_2$  (à moins de n'utiliser ce piège que pendant un laps de temps très court).

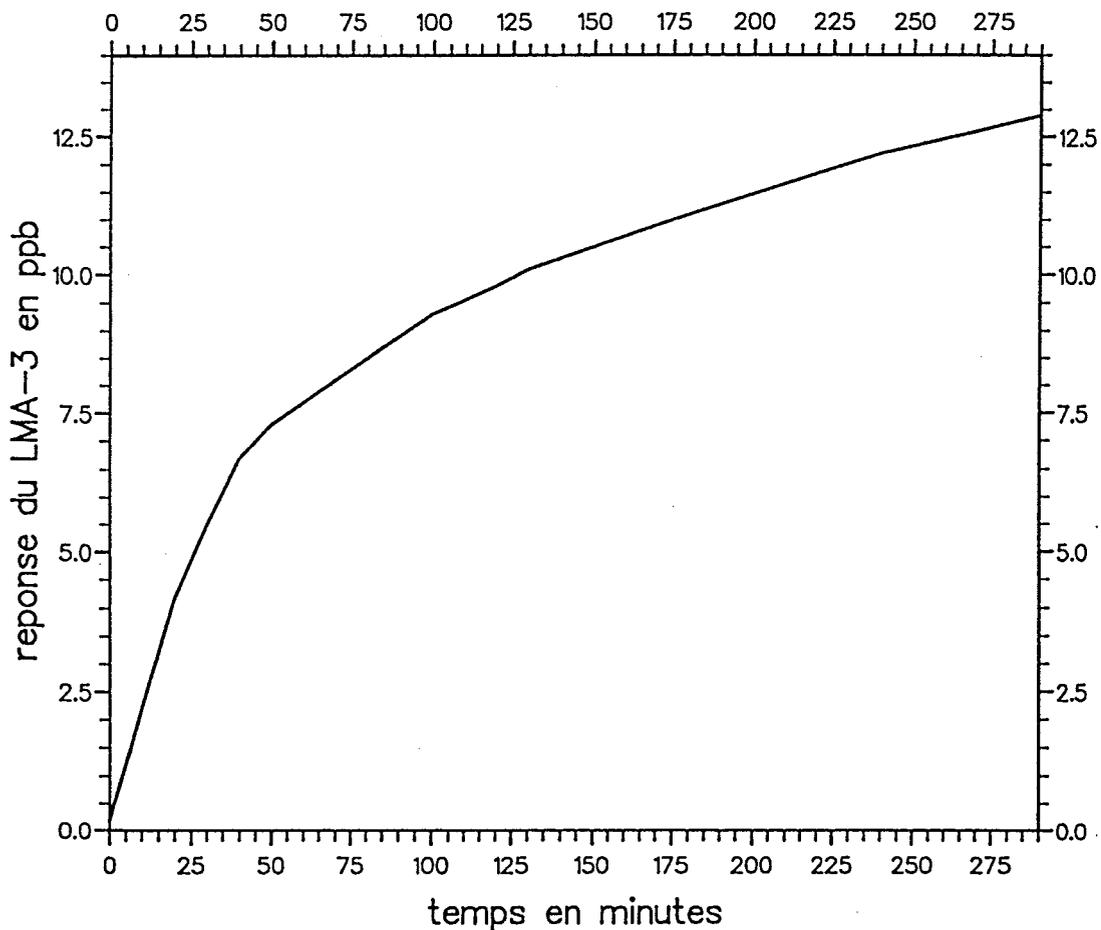


Figure 20 : réponse du LMA-3 au  $\text{NO}_2$  avec un piège Scintrex en ligne

### 5.1.4 - ESSAI DU PÌÈGE SCINTREX AVEC LE PAN

Le générateur de PAN en phase gazeuse permet de faire passer une quantité de PAN de concentration variable dans le LMA-3. On sait que ce dernier répond approximativement à 70%   cette espèce. Notre essai a donc consisté à faire passer dans le LMA-3 une certaine concentration de PAN puis, juste après, cette même concentration que l'on a fait passer sur le piège canadien. Les résultats (figure 21) montrent que le PAN ne passe pas à 100% au travers du piège mais qu'une quantité constante y est retenue. Il serait donc difficile d'utiliser ce piège de façon continue.

En revanche, une utilisation ponctuelle s'avère possible puisque le dioxyde d'azote est retenu pendant quelques secondes à pratiquement 100% tandis que le PAN passe au travers du piège à 75%, ce facteur étant pratiquement constant. Il est donc possible de connaître la concentration réelle du PAN en combinant le facteur de réponse du LMA-3 déterminé précédemment (70%) et le pourcentage de PAN passant au travers du piège canadien Scintrex (75%).

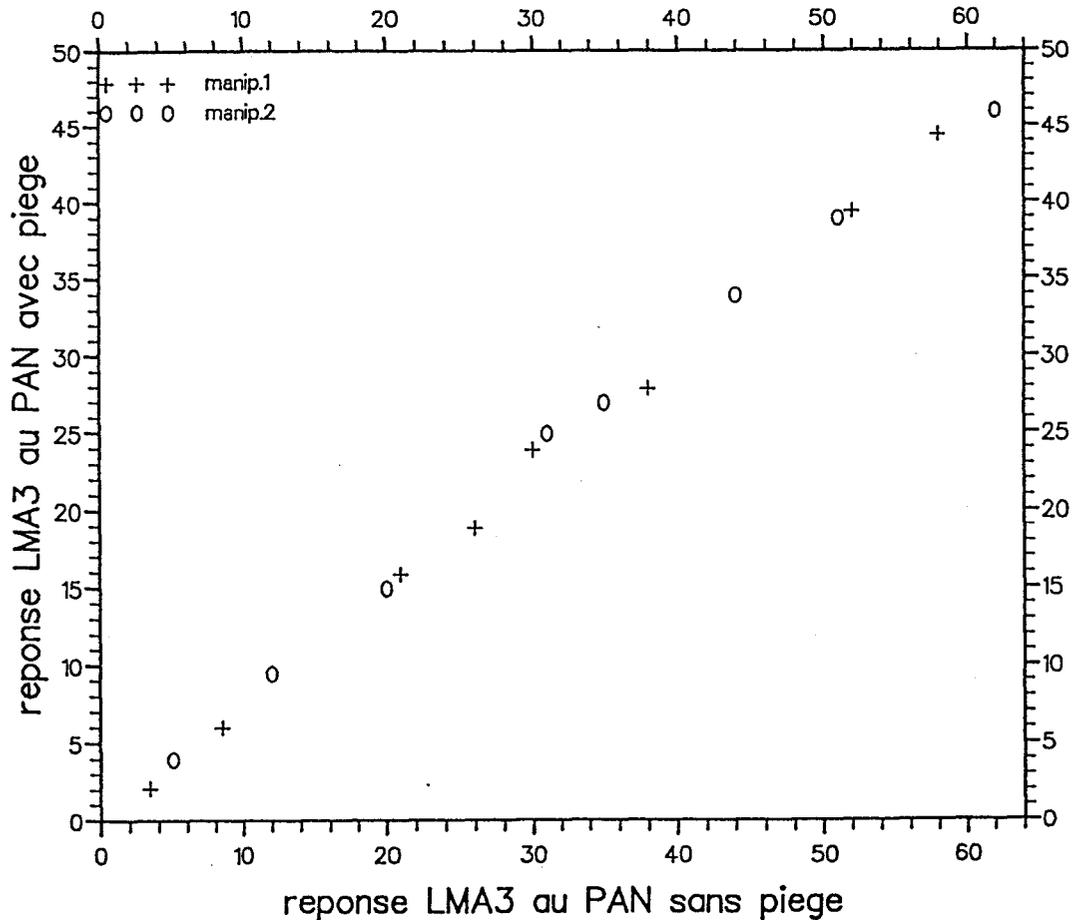


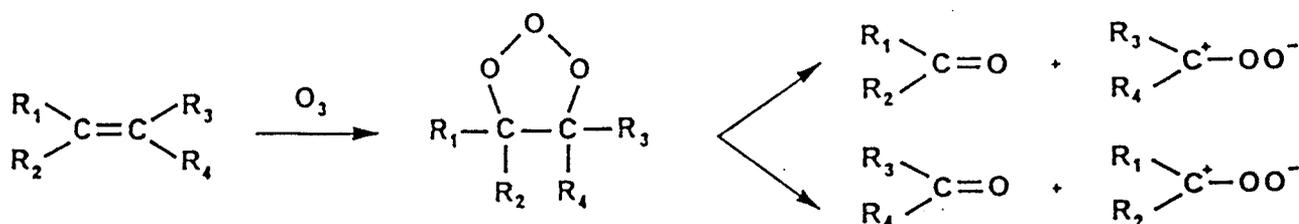
Figure 21 : réponse du LMA-3 au PAN avec un piège Scintrex en ligne

## 5.2 - CAS DE L'OZONE

### 5.2.1 - DESCRIPTION ET TEST DE DIFFERENTS PIEGES

Notre premier essai a consisté à utiliser le piège à ozone se trouvant dans notre analyseur d'ozone. Ce piège s'y trouve pour permettre d'effectuer le zéro de l'appareil. Il consiste en un système catalytique de dioxyde de manganèse  $MnO_2$  qui est un excellent catalyseur de la réaction:  $O_3 \rightarrow 1,5 O_2$ . Ce piège a donc été démonté et adapté en ligne avant le LMA-3. Nous avons constaté qu'un flux d'ozone de 200 ppb passant à travers ce piège et arrivant dans le LMA-3 donnait un signal nul. Malheureusement, ce piège retient plus de 95% du  $NO_2$  qui y passe ce qui le rend inutilisable dans le cas qui nous concerne.

Nous avons ensuite tenté d'utiliser un dénudeur annulaire à eugénol (4 allyl - 2 méthoxyphénol) qui réagit avec l'ozone par la réaction suivante :



Ce dénudeur proposé par POSSANZINI (1988) n'a pas donné de résultats satisfaisants car l'eugénol déposé sur les parois s'évapore petit à petit et l'efficacité du dénudeur diminue. De plus, l'eugénol s'évaporant a provoqué une réaction dont nous ignorons tout à la surface de la mèche où se déroule la réaction entre  $NO_2$  et le luminol. Ceci nous a obligé à remplacer cette mèche. Nous avons de ce fait abandonné ce dénudeur pour nous tourner vers une méthode à laquelle fait allusion WENDEL (1983) s'inspirant lui-même de WARNER (communication personnelle). Il s'agit en fait d'un piège contenant du coton. La réaction entre l'ozone et la cellulose qu'elle soit physique ou chimique, n'est à notre connaissance, pas encore expliquée à ce jour.

Le piège est très simple dans sa conception : c'est un tube de verre de 30 cm de long et de 3 cm de diamètre rempli de coton acheté en pharmacie et à travers duquel passe l'air échantillonné. La figure 22 montre le montage réalisé pour tester l'efficacité de ce piège. L'ozone est généré avec une concentration de 100 ppb et passe dans le piège contenant le coton. On laisse ensuite le flux d'air contenant l'ozone passer en continu dans le piège pour déterminer la durée d'efficacité de celui-ci. On pourra également calculer la quantité d'ozone retenue par gramme de coton.

Voici un résultat obtenu avec un piège contenant 9,04 g de coton (figure 23). Ce piège a retenu 100 ppb d'ozone pendant 10 heures à un débit de  $0,12 \text{ m}^3 / \text{h}$  ( $1,2 \text{ m}^3$  d'air au total). Comme 100 ppb d'ozone correspondent à  $196,32 \cdot 10^{-6} \text{ g d}'O_3 \text{ par m}^3$ , le piège a donc retenu  $196,32 \cdot 10^{-6} \times 1,2 = 235 \cdot 10^{-6} \text{ g d}'O_3$  pour une masse de coton de 9,04 g soit:  $26 \cdot 10^{-6} \text{ g d}' O_3$  retenu par gramme de coton contenu dans le piège.

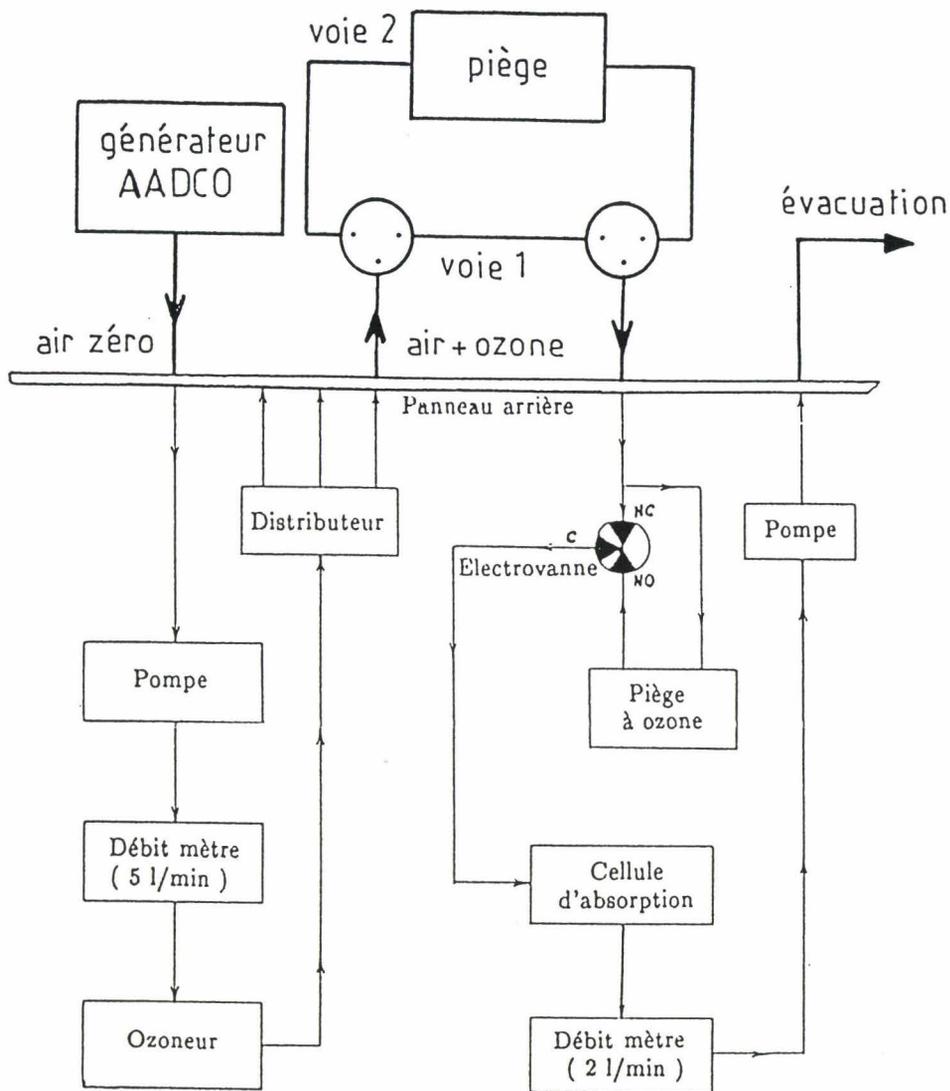


Figure 22 : dispositif expérimental du test du piège à ozone

Nous avons donc constaté que la rétention d'ozone dépendait de la quantité de coton contenue dans le piège mais également que le tassement jouait un rôle. En effet, un piège rempli de coton tassé fortement accroît l'efficacité de celui-ci (mesurée en microgramme d'O<sub>3</sub> retenu ou détruit par gramme de coton).

Des tentatives d'explication du piègeage de l'ozone ont échoué. Le coton saturé en ozone mais n'ayant pas atteint le stade de relargage de la figure 23 ne relâche plus d'ozone par la suite, laissant penser que le piègeage n'est pas physique. Des spectres IR faits sur du coton neuf et du coton saturé en ozone n'ont pas montré de différences notables : on ne repère pas de bandes supplémentaires et il est difficile d'estimer si une bande s'est intensifiée ou non.

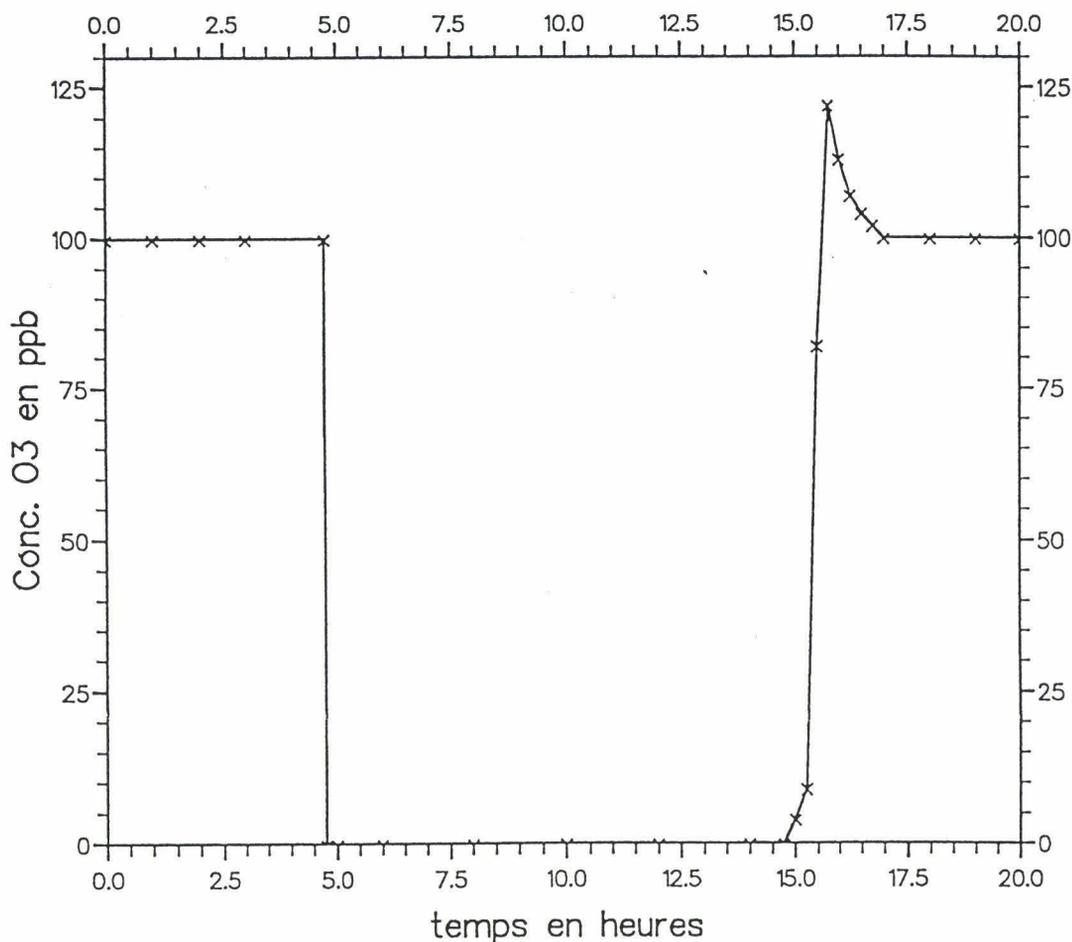


Figure 23 : piègeage de l'ozone par le coton

Le piège a ensuite été testé en ce qui concerne son comportement vis à vis du dioxyde d'azote. D'après la littérature, le coton retiendrait 5% du  $\text{NO}_2$  le traversant. Pour vérifier ce fait, nous avons envoyé pendant 24 heures une quantité connue de  $\text{NO}_2$  dans un analyseur décrit au chapitre suivant : l'AC30M très peu sensible aux variations de température et mesurant  $\text{NO}_2$  sur une gamme plus large que le LMA-3, l'air contenant le  $\text{NO}_2$  traversant avant son arrivée dans l'analyseur un piège rempli de coton. La courbe de la figure 24 montre la réponse de l'analyseur pour une concentration de 228 ppb de  $\text{NO}_2$ . La rétention du  $\text{NO}_2$  sur le coton devient constante après six heures (14% du  $\text{NO}_2$  sont retenus). Ce pourcentage de  $\text{NO}_2$  retenu n'est pas un problème car il suffira d'effectuer l'étalonnage du LMA-3 avec le piège de coton en ligne. La réponse du LMA-3 reste linéaire sur la gamme 0-50 ppb avec un piège en ligne (50 ppb étant la limite prescrite par le fabricant de la solution de luminol II).

Ce piège, ayant reçu de fortes quantités de  $\text{NO}_2$  a été testé afin de vérifier sa capacité à piéger l'ozone. Le coton a retenu 100 ppb d'ozone pendant 15 heures, ce qui prouve qu'un piège de cellulose est totalement efficace pour retenir l'ozone tout en laissant passer  $\text{NO}_2$  à 86%.

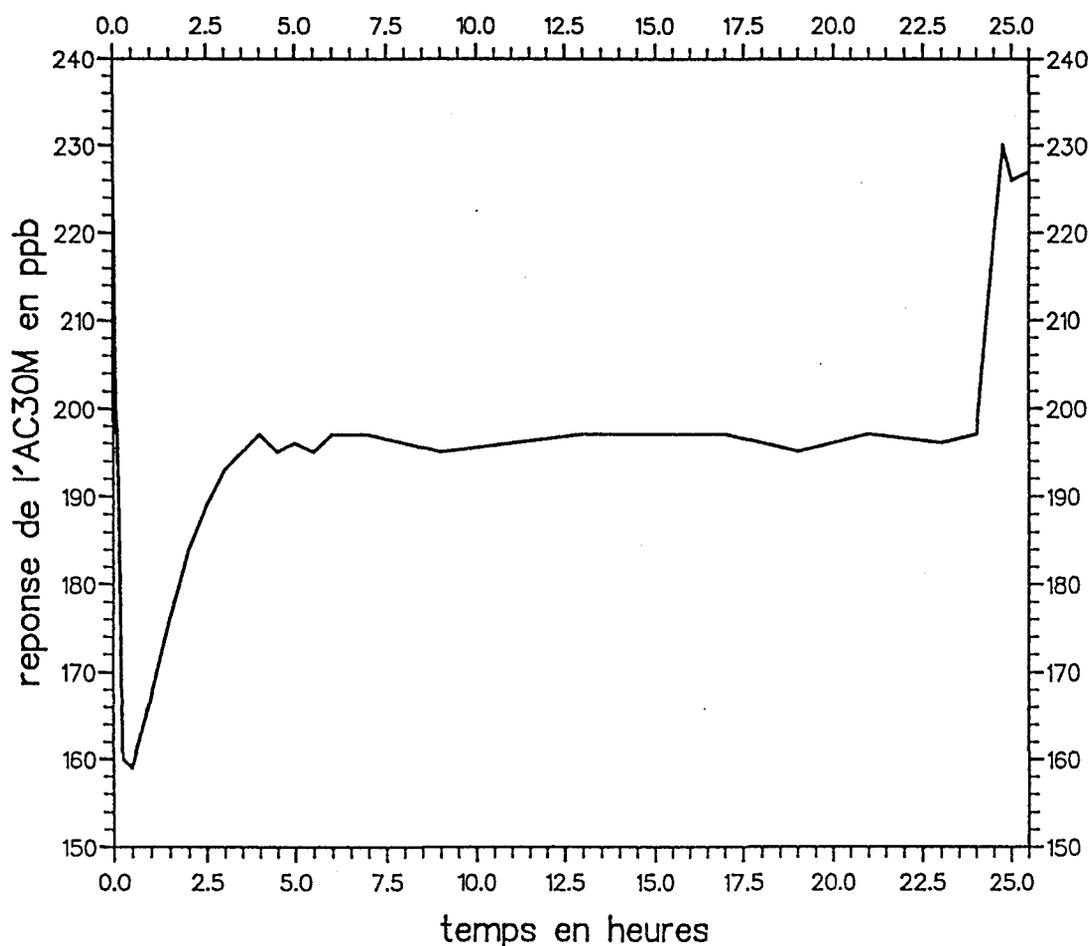


Figure 24 : réponse du  $\text{NO}_2$  sur piège à ozone

Même si le mécanisme de ce piègeage nous est totalement inconnu, ceci n'étant pas le but de notre recherche, on se contentera d'utiliser ce piège qui mériterait une étude plus approfondie. Peut-être serait-il possible d'utiliser cette propriété de la cellulose pour protéger la santé des jeunes enfants et des personnes âgées exposés à des taux d'ozone dépassant largement les normes de sécurité dans des villes très polluées comme Mexico City par exemple ?

### 5.2.2 - EFFET DU PIEGE DE CELLULOSE SUR DES MELANGES OZONE - DIOXYDE D'AZOTE

Rappelons que le mélange de ces deux gaz introduit une interférence négative quand il passe dans le LMA-3. Ce piège va donc nous permettre de savoir si l'interférence a lieu dans la cellule de réaction du LMA-3 où si la réaction prend place dès le mélange de l'ozone et du  $\text{NO}_2$ . La figure 25 montre le dispositif expérimental permettant de trancher la question.

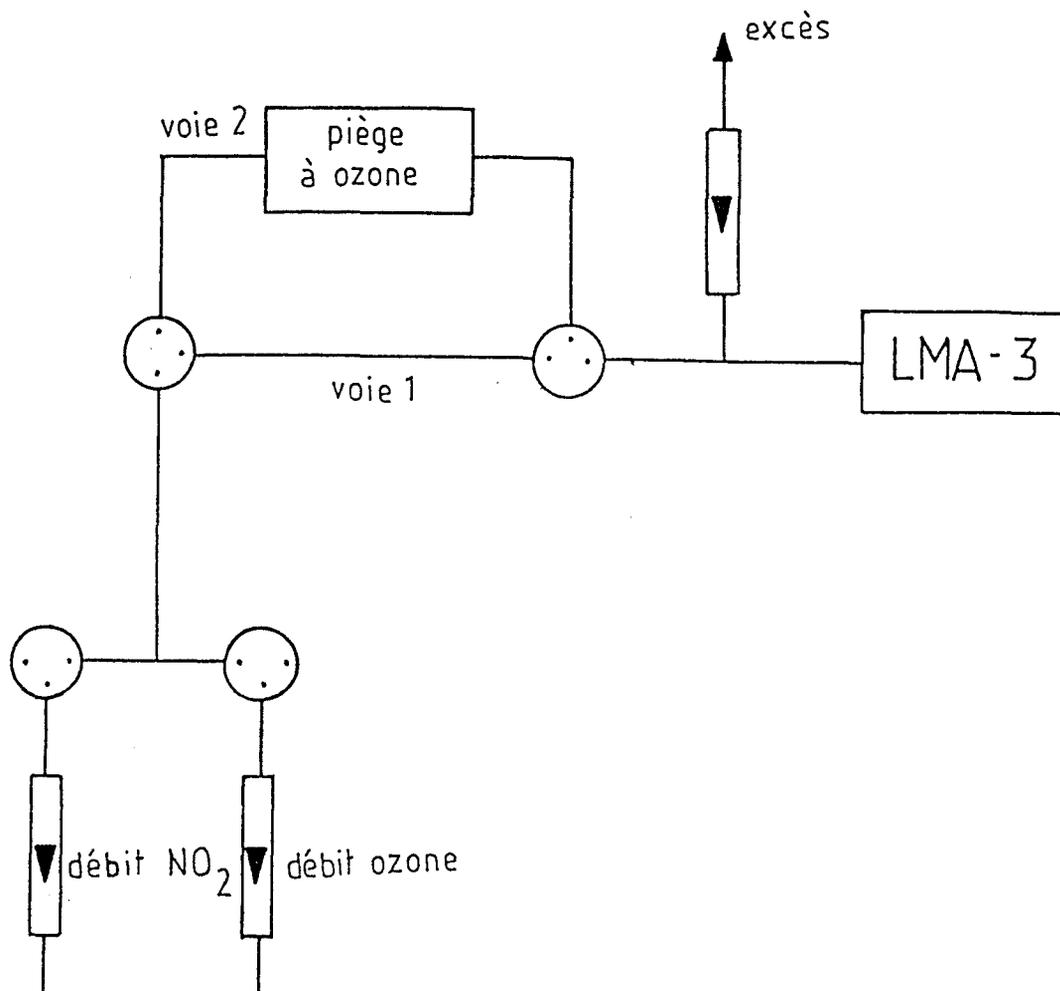


Figure 25: dispositif expérimental permettant de tester les effets du piège à ozone sur des mélanges  $O_3$ - $NO_2$

Sur la voie 1, le mélange  $NO_2$ - $O_3$  passe en évitant le piège et arrive dans l'analyseur au luminol. Sur la voie 2, ce même mélange passe au travers du piège contenant le coton. Dans un premier temps, le LMA-3 est étalonné normalement (c'est à dire avec une concentration connue de  $NO_2$ ) puis reçoit le mélange passant par la voie 1. C'est ce qui se produisait dans les expériences précédentes. Dans un second temps, le LMA-3 est à nouveau étalonné mais cette fois avec le piège de coton en ligne. L'analyseur reçoit ensuite, dans les mêmes conditions de débit que lors de la première expérience, le mélange  $NO_2$  et  $O_3$ . Les figures 26 et 27 proviennent de mesures faites sur la voie 1 et la figure 28 de mesures faites sur la voie 2.

En abscisse sont reportées les valeurs des concentrations d'ozone calculées après dilution et en ordonnée la réponse  $NO_2$  de l'analyseur au luminol correspondant au  $NO_2$  calculée après dilution. Les conditions expérimentales se trouvent sous chaque courbe (dans tous les cas  $F_1 = 1100 \text{ cm}^3/\text{mn}$  et  $F_{22} = 1500 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ). La concentration de  $NO_2$  que l'on envoie reste toujours constante et l'on fait varier la concentration en ozone.

Ces courbes montrent clairement l'effet du piège à ozone sur le signal  $NO_2$  du LMA-3.

Sur la voie 1, on retrouve bien l'interférence négative de l'ozone en synergie avec le dioxyde d'azote puisque la concentration de  $\text{NO}_2$  est constante dans le mélange alors que le signal de l'analyseur diminue lorsque la concentration de l'ozone augmente. (figure 26 et 27) alors que sur la voie 2 (figure 28), le mélange arrive sur le piège et seul le  $\text{NO}_2$  passe et on retrouve alors les concentrations calculées de  $\text{NO}_2$  après dilution. Les courbes des figures 29 et 30 ont été réalisées dans les mêmes conditions de débits avec et sans piège.

Elles confirment bien les résultats précédents. Il est donc clair que l'interférence de l'ozone a lieu dans la cellule du LMA-3 par le truchement d'un mécanisme que nous ne connaissons pas. Il semble que l'ozone inhibe la réaction entre le luminol et le  $\text{NO}_2$  alors que la réaction entre l'ozone et le  $\text{NO}_2$  lors du mélange de ces deux gaz est négligeable.

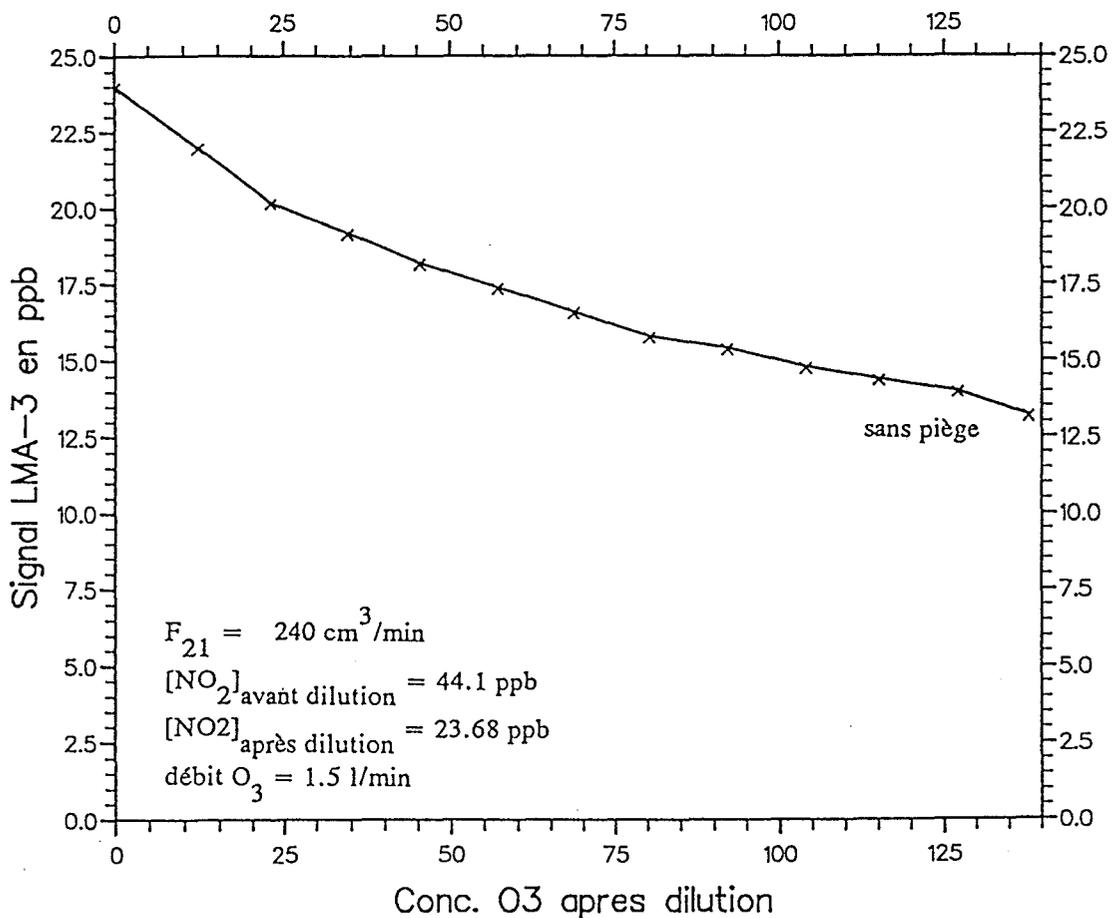


Figure 26 : réponse du LMA-3 à un mélange  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_2$  sans piège en ligne

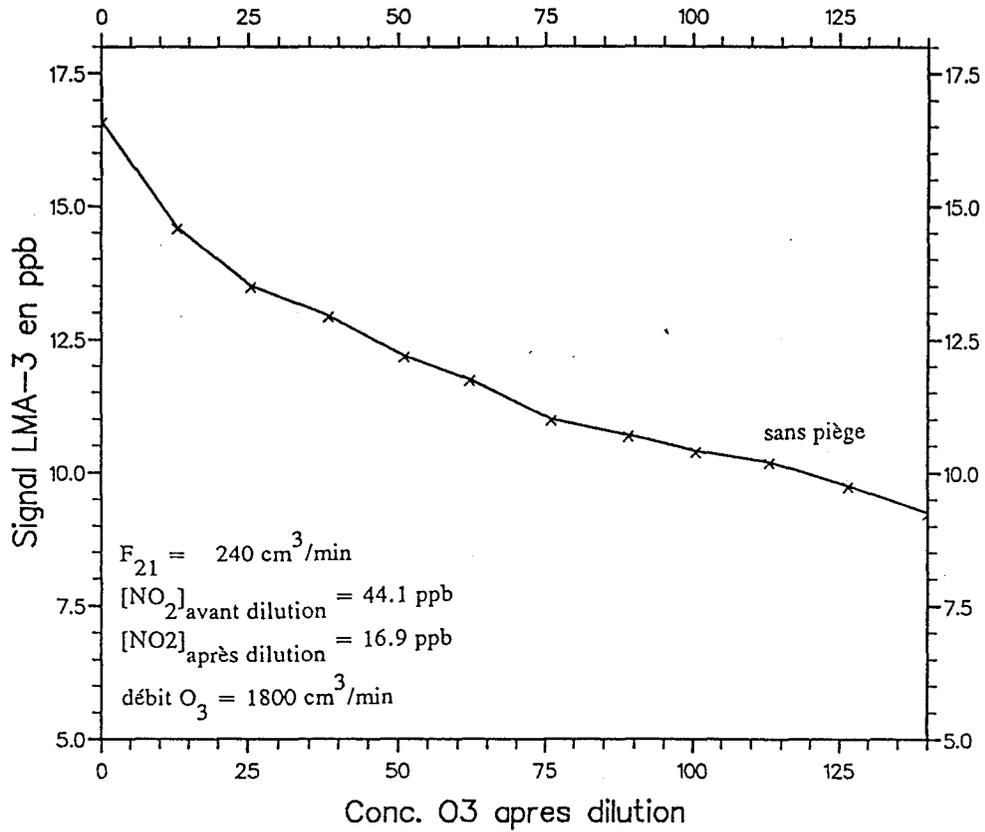


Figure 27 : réponse du LMA-3 à un mélange  $\text{O}_3\text{-NO}_2$  sans piège en ligne

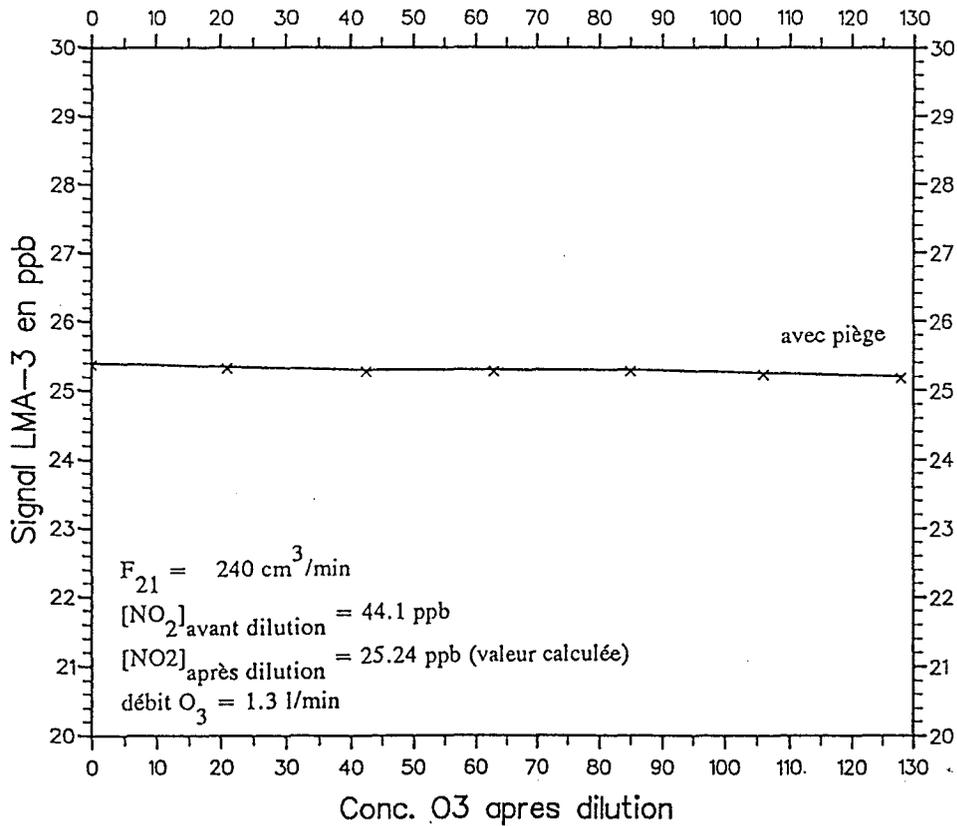


Figure 28 : réponse du LMA-3 à un mélange  $\text{O}_3\text{-NO}_2$  avec piège en ligne

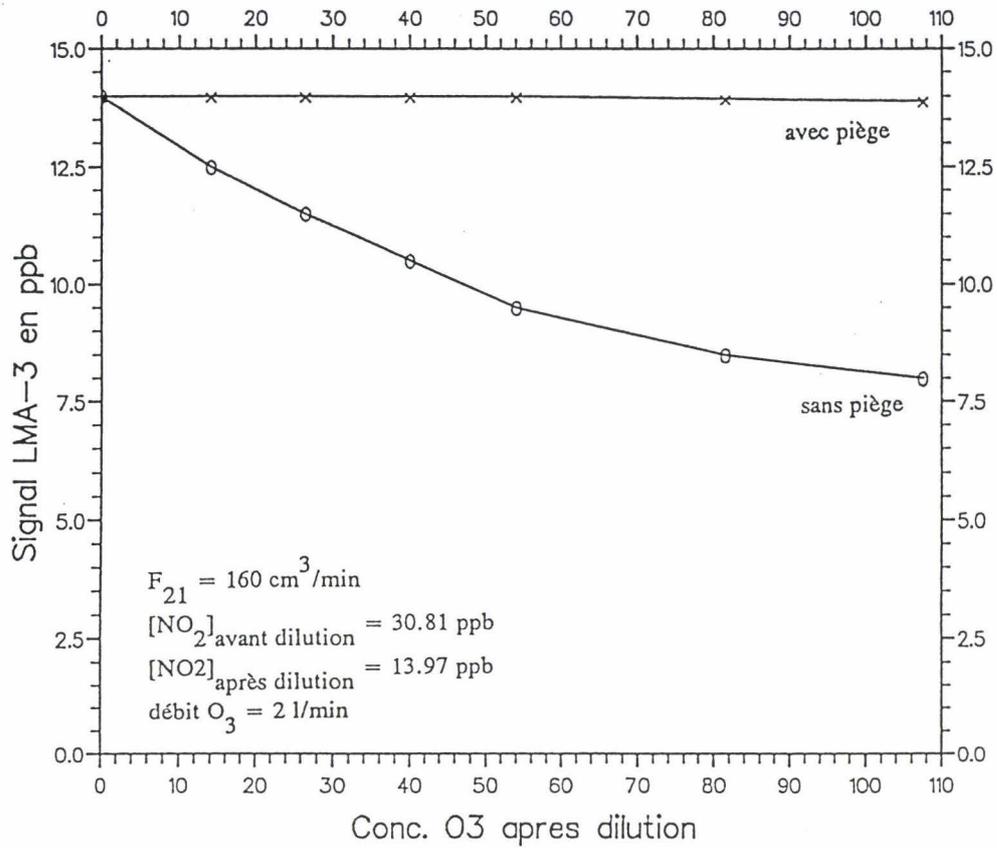


Figure 29 : réponse du LMA-3 à un mélange O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> avec et sans piège en ligne

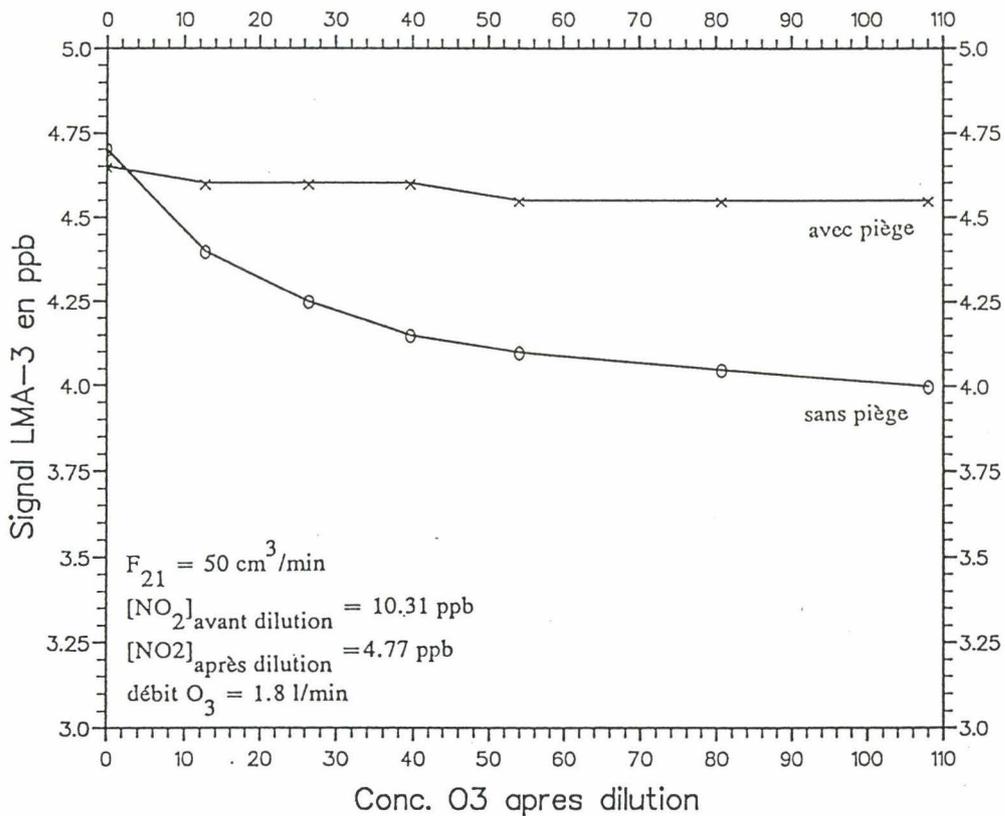


Figure 30 : réponse du LMA-3 à un mélange O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> avec et sans piège en ligne

### 5.2.3 - CONCLUSION

L'utilisation d'un piège à ozone est donc indispensable pour pouvoir utiliser l'analyseur au luminol en toute confiance qu'il y ait ou non réellement et simultanément présence de dioxyde d'azote et d'ozone dans le mélange atmosphérique prélevé. La société Scintrex préconise d'ailleurs depuis peu l'utilisation d'un tel piège (qu'elle commercialise également) mais dont la nature n'est pas révélée.

L'utilisation d'un tel piège devra toutefois s'accompagner de précautions afin d'éviter des mesures erronées de la concentration de  $\text{NO}_2$ . En effet, il conviendra, avant d'utiliser un piège de coton, de faire passer une certaine quantité de  $\text{NO}_2$  dans celui-ci, puis de vérifier qu'en envoyant une concentration connue de  $\text{NO}_2$  pour étalonner le LMA-3 (avec le piège en ligne bien sûr) la réponse de l'analyseur soit stable dans le temps - condition sine qua non d'une bonne mesure de la concentration du dioxyde d'azote dans l'air - qu'il semble donc que nos résultats ont permis d'atteindre sans ambiguïté.

\*\*\*\*\*

## BIBLIOGRAPHIE DU DEUXIEME CHAPITRE

\*\*\*\*\*

- 1 - BUTTINI, P. ; DI PALO, V. ; POSSANZINI, M. : "Coupling of denuder and ion chromatographic techniques for NO<sub>2</sub> trace level determination in air".  
Sci. of the Total Envir. 61, 59-72 (1987)
- 2 - CAZIER, F. : "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."  
Thèse de 3ème cycle, LILLE, 1990
- 3 - DEMERJIAN, K.L. ; KERR, J.A.; CALVERT, J.G.: "The mechanism of photochemical smog formation"  
Advances in environmental science and technology, Vol. 4 , Wiley - Interscience, 1973
- 4 - FORTUNAT, L.; WERNER, F.; LEWENBERGER, H. : "Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with a NO<sub>x</sub> analyser"  
Envir. Sci. Technol. 20, 1269 - 1273 (1986)
- 5 - GOLDAN, P.D. ; KUSTER, W.C.; ALBRITTON, D.L. : "A dynamic dilution system for the production of sub ppb concentration of reactive and labile species"  
Atmos. Envir. 20, 1203 - 1209 (1986)
- 6 - HASTIE, D.R.; McKAY, G.I.; IGUCHI, T.; RIDLEY, B.A.; SCHIFF, H.I.:  
"Tunable diode laser systems for measuring trace gases in tropospheric air"  
Environ. Sci. Technol. 17, 352 A (1983)
- 7 - HUGHES, E.E; ROOK, H.L.; DEARDOFF, E.R.; MARGESON, J.H.; FUERST, R.G.: "Performance of a nitrogen dioxide permeation device"  
Anal. Chem. 49, 1823 - 1829 (1977)
- 8 - MAEDA, Y.; ADKI, K.; MUNEMORI, M.: "Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide"  
Anal. Chem. 92, 307 (1980)
- 9 - POSSANZINI, M.; DI PALO, V.: "Simultaneous measurements of formaldehyde and ozone in air by annular denuder-HPLC techniques"  
Chromatographia 25,895 (1988)

10 - SCHIFF, H.I.; McKAY, G.I.; CASTELDINE, C.; HARRIS, G.W.; TRAN, Q.:  
"Atmospheric measurements of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument"  
Water Air soil Pollution, 30, 105 - 114 (1986)

11 - STEPHENS, E.R.: "The formation reactions and properties of peroxyacetyl nitrate in  
photochemical air pollution"  
Advances in environmental science, Ed. PITTS J.N. and METCALF R.L., Wiley -  
Interscience, p 119 - 146 (1969)

12 - WENDEL, G.J.; STEDMAN, D.H.; CANTRELL, C.A.: "Luminol based nitrogen  
dioxide detection"  
Anal. Chem. 55, 937 (1983)

## **CHAPITRE III**

# **ELABORATION D'UN SYSTEME DE DETECTION AUTOMATISE DES PRINCIPALES ESPECES AZOTES DE L'ATMOSPHERE SUR BASE HORAIRE**

## 1 - INTRODUCTION

En premier lieu, il nous faut expliquer l'intérêt que nous portons au dosage des oxydes de l'azote dans l'atmosphère. Pour cela, on peut consulter le bulletin de l'agence pour la qualité de l'air de juin 1991. On y trouve résumé le bilan 1990 du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France (voir annexe 1 en fin de chapitre). Cette synthèse provisoire, concernant les principaux réseaux de surveillance du territoire, fait apparaître une stagnation ou une augmentation de la concentration moyenne annuelle de  $\text{NO}_2$  (voir annexe 2 en fin de chapitre) alors que les teneurs en monoxyde de carbone (CO), dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et plomb continuent de décroître en France.

Depuis 1986, les émissions d'oxydes d'azote se caractérisent par une croissance constante de leurs niveaux malgré semble-t-il une diminution des émissions des sources fixes. Cet accroissement d'environ 10% de 1986 à 1990 est dû essentiellement aux transports (CITEPA, 1991). Or, nous savons que le principal polluant secondaire, l'ozone pour ne pas le citer, résulte de réactions atmosphériques complexes entre oxydes d'azote et hydrocarbures (réactions initiées par les radiations solaires et la température). Il est de ce fait urgent de mesurer avec précision les précurseurs de l'ozone dans l'air ambiant.

Malheureusement, et contrairement aux analyseurs  $\text{SO}_2$ , CO et  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , particules en suspension et métaux lourds, ce sont justement les hydrocarbures et les oxydes d'azote qui posent le plus de problèmes quand on désire connaître leur concentration. Le dosage des hydrocarbures espèce par espèce dans les stations n'est pas pour demain mais il s'effectue déjà en laboratoire (par couplage chromatographique-spectromètre de masse). Quant à l'analyse des oxydes d'azote, et c'est là que le bât blesse, elle est effectuée à l'aide d'appareils qui sont pour la plupart d'entre eux basés sur le même principe. Pour déterminer la concentration de  $\text{NO}_2$ , celui-ci est préalablement converti en NO par le truchement d'un convertisseur thermocatalytique qui a la fâcheuse propriété de convertir également d'autres espèces azotées comme nous le verrons dans ce chapitre.

Notre objectif consiste à mettre au point un prototype, fonctionnant de manière automatisée, capable de mesurer la concentration dans l'air des espèces interférentes telles que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et PAN. Ce montage prototype comprendra donc un module pilote, effectuant la liaison entre un micro-ordinateur et deux analyseurs: le LMA-3 décrit précédemment et l'AC30M dont nous parlerons en détail dans la première partie de ce chapitre. Cet appareil, qui équipe la majorité des réseaux de mesure français, testé par F. CAZIER, sera modifié en vue d'améliorer sa sensibilité et permettra, grâce aux défauts de son convertisseur thermocatalytique, de procéder à un dosage en continu et ceci de façon sélective de NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{RCO}_3\text{NO}_2$  et des aérosols de nitrate d'ammonium.

## 2 - L' AC30M

### 2.1 - DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

L'AC30M commercialisé par la société Environnement SA est un analyseur NO-NO<sub>x</sub> dont le principe est basé sur la chimiluminescence produite par la réaction entre NO et O<sub>3</sub>. Une pompe située en aval du circuit fluide aspire l'air à analyser à un débit de 70 l/h (35 l/h par chambre).

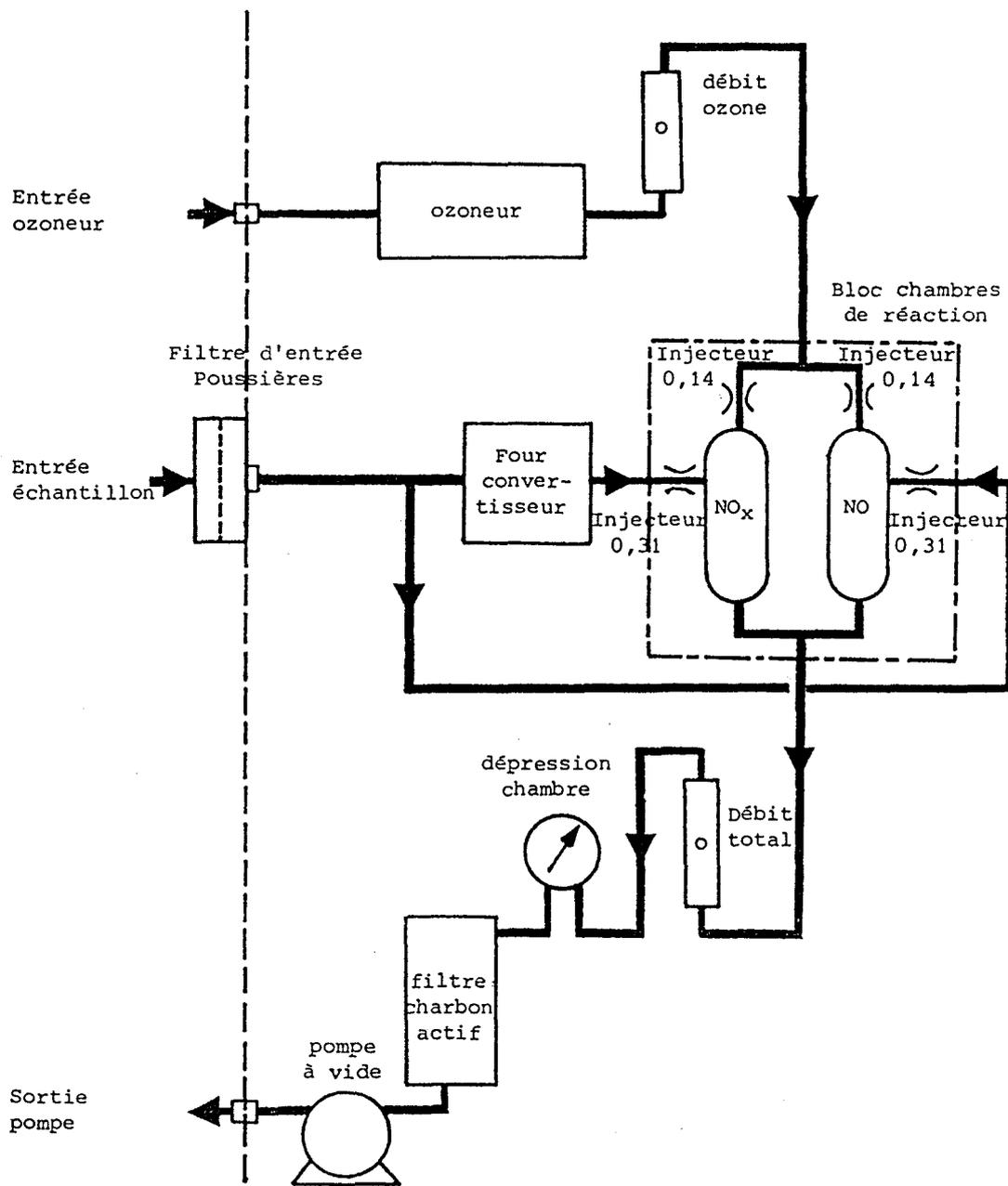


Figure 1 : Schéma du circuit fluide de l'AC30M

Le schéma de la figure 1 montre que l'échantillon est partagé en deux parties arrivant chacune dans une des deux chambres de réaction à un débit identique régulé par des cols soniques. On appelle voie froide la chambre dans laquelle arrive directement l'air par opposition à la voie chaude où l'air arrive après avoir traversé un convertisseur thermocatalytique. Le rôle de celui-ci est de dissocier les molécules de dioxyde d'azote par réduction en NO et O<sub>2</sub>. Le convertisseur se présente sous la forme d'une ampoule en verre contenant du molybdène pur en copeaux et maintenue à 350°C. L'oxygène formé par la réduction de NO<sub>2</sub> en NO attaque le molybdène pour donner du dioxyde de molybdène MoO<sub>2</sub> de couleur grise. Ce changement de couleur permet ainsi de vérifier visuellement que le four convertisseur est toujours apte à remplir son rôle.

Dans chacune des deux chambres arrive également un débit constant d'air ozonisé fixé à 7,5 l/mn. L'ozone se trouve en large excès (environ 100 ppm) et est produit par un ozoniseur constitué de deux électrodes cylindriques et coaxiales entre lesquelles est appliquée une ddp de 4,5 KV. L'oxygène de l'air passant entre ces électrodes est oxydé pour partie en ozone.

Les deux chambres de réaction sont en dépression pour limiter le phénomène de quenching. Elles sont dimensionnées de manière à assurer une bonne homogénéité du mélange entre NO et O<sub>3</sub> et pour satisfaire à l'obligation d'obtenir un temps de transit des gaz compatible avec les vitesses de réaction. Le schéma de la figure 2 explique le principe de la mesure des oxydes d'azote. Un chopper comportant trois zones (NO - NO<sub>x</sub> - ZERO) tourne à grande vitesse devant un photomultiplicateur qui détecte successivement la chimiluminescence provenant de la chambre NO, puis celle provenant de la chambre NO<sub>x</sub> (voie chaude) et enfin le noir. A chaque tour du chopper, un zéro électrique égal au courant d'obscurité du photomultiplicateur est mesuré, permettant ainsi de supprimer toute possibilité de dérive.

On mesure ainsi sur la voie froide le signal dû au NO présent dans l'air et sur la voie chaude le signal dû à la somme NO + oxydes d'azote s'étant réduits en passant sur le molybdène à 350°C. Un microprocesseur effectue la différence de signal entre les deux chambres qui est censée correspondre à la concentration de NO<sub>2</sub> présente dans l'atmosphère.

L'étalonnage de l'AC30M se fait en trois étapes. Il faut d'abord contrôler le zéro, c'est à dire envoyer de l'air ultra pur (générateur AADCO) puis utiliser un gaz étalon en bouteille. Nous utilisons un mélange de NO à 8 ppm dans l'azote. La concentration élevée de NO se justifie du fait de la plus grande stabilité de tels mélanges quand la teneur en NO est plus élevée et par le fait de la grande linéarité de la réaction de chimiluminescence. Une fois la voie NO étalonnée (un potentiomètre permet d'afficher la valeur certifiée par la société commercialisant le mélange NO-N<sub>2</sub>), il reste à équilibrer les deux voies de façon que sur la voie NO<sub>x</sub> soit affichée la valeur certifiée par le revendeur.

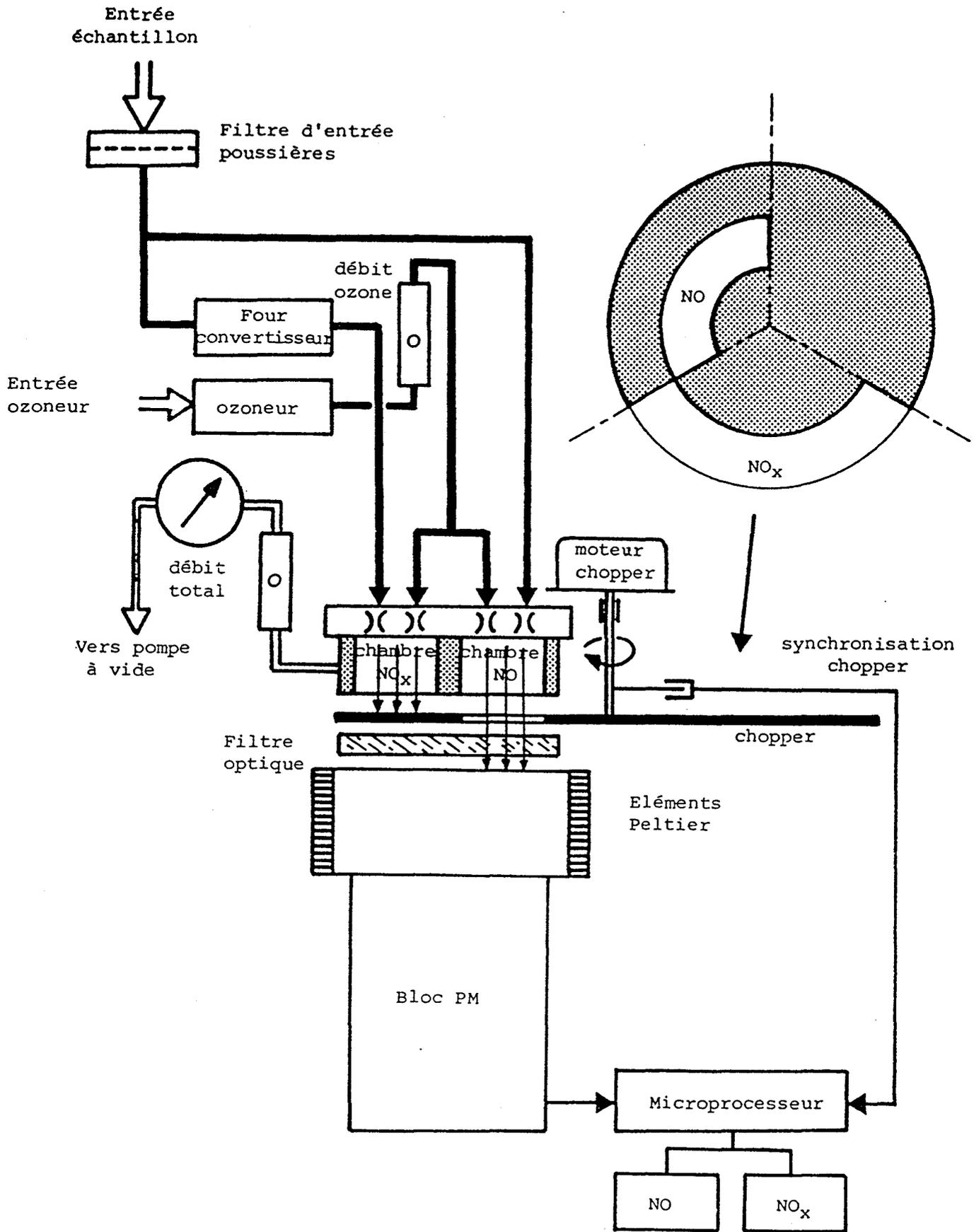


Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AC30M

## 2.2 - REPOSES AUX SOURCES DE POLLUANTS

Voici brièvement décrites les sources de polluants en phase gazeuse qui ont été utilisées pour tester les interférences sur les mesures de  $\text{NO}_2$  par le LMA-3 et l'AC30M. Ces sources ont été mises au point par F.CAZIER (LILLE, 1990). Nous ne décrivons ici que succinctement les résultats qui ont fait le but de cette thèse et de deux publications (DECHAUX, 1992a et 1992b).

### 2.2.1 - LE PAN : $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$

Le générateur de PAN en phase gazeuse est schématisé sur la figure 3. L'air ultra pur arrive par la voie 2, passe par la vanne  $V_1$  et barbote dans une solution de PAN dans le dodécane. L'air se charge alors de PAN et est dilué par un débit d'air pur beaucoup plus fort passant par la vanne  $V_2$ . Il est ainsi possible d'obtenir à la sortie du barboteur un flux de faible concentration en PAN dépendant des débits  $V_1$  et  $V_2$ . La solution de PAN dans le dodécane est thermostatée à basse température ( $-5^\circ\text{C}$ ) afin d'éviter la décomposition du PAN à la chaleur.

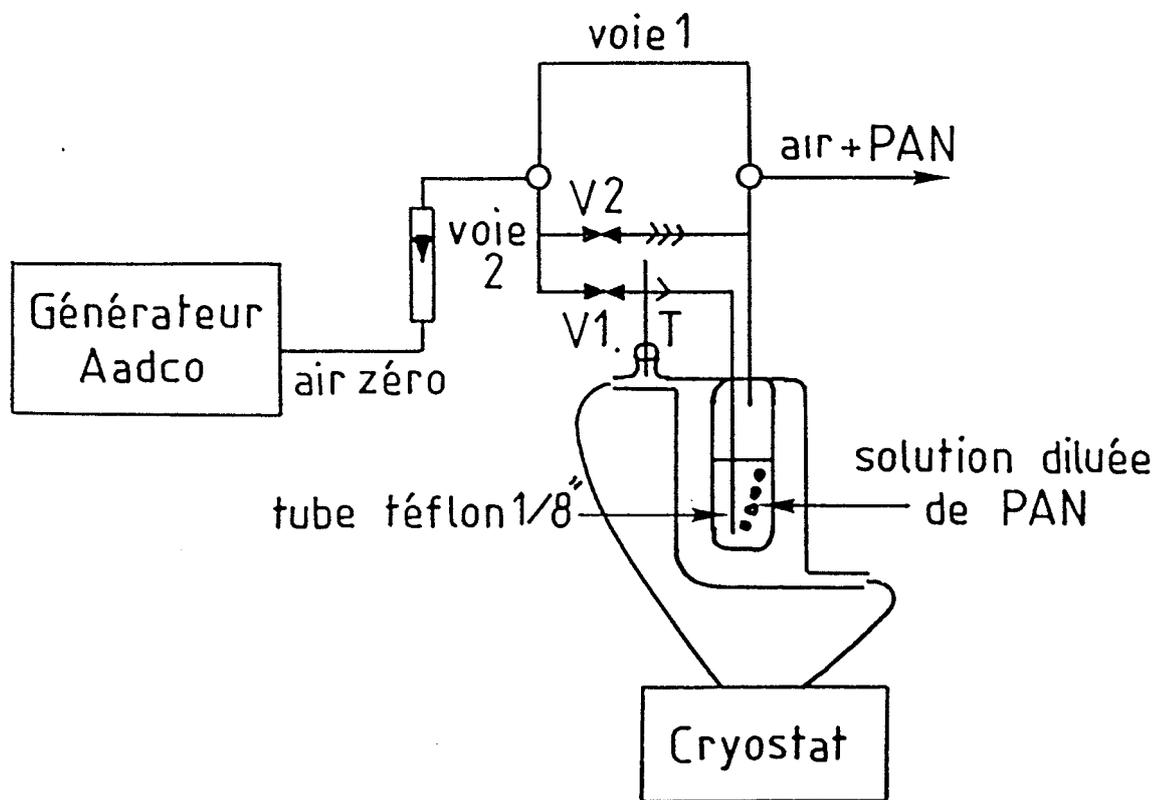


Figure 3 : Générateur de PAN en phase gazeuse

La courbe de la figure 4 montre que le PAN envoyé sur le four convertisseur de l'AC30M répond quantitativement sur la voie chaude. Le PAN se décompose en NO au contact du molybdène dont la température est fixée à  $350^\circ\text{C}$  par le constructeur de l'AC30M. Le four convertisseur testé sur une plage allant de  $30$  à  $500^\circ\text{C}$  convertit le PAN en NO de  $200$  à  $500^\circ\text{C}$ . Ce polluant est donc confondu avec le  $\text{NO}_2$  quand on effectue des mesures sur le terrain.

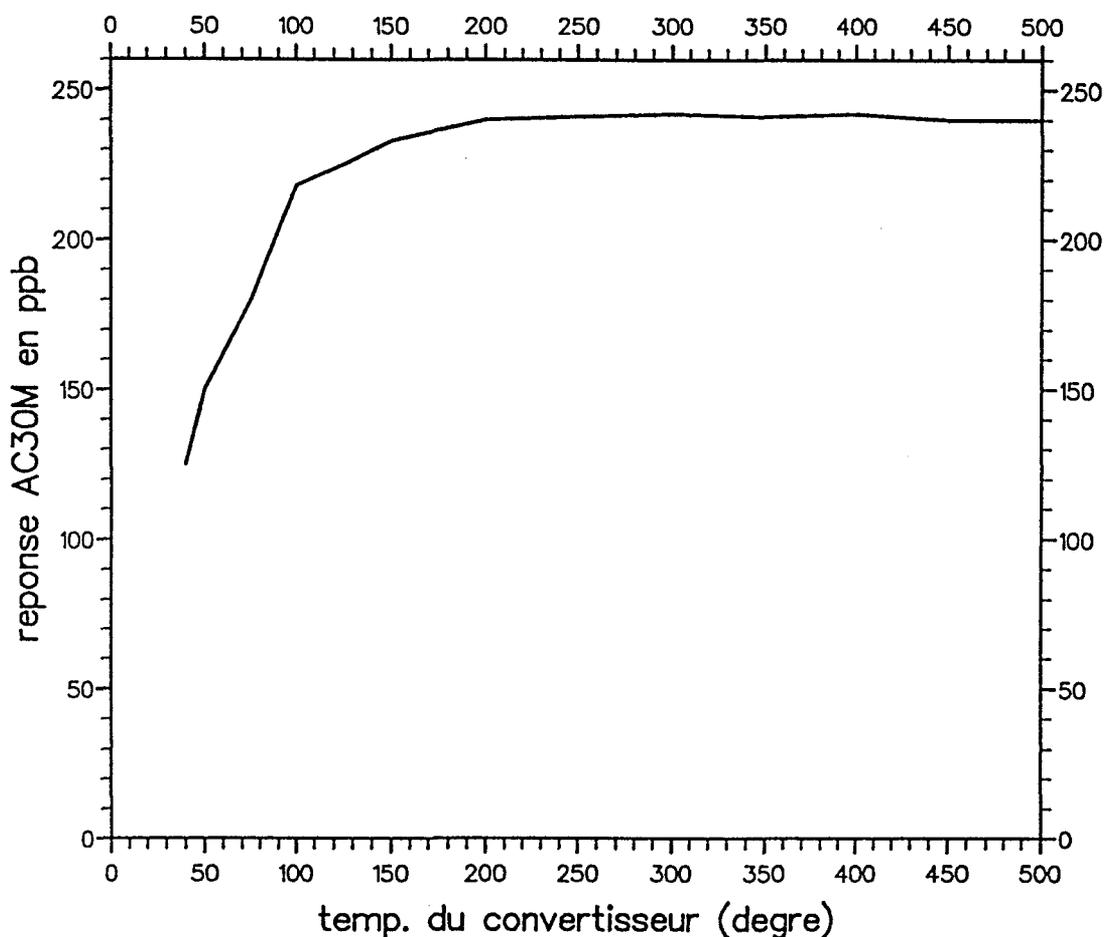
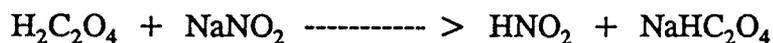


Figure 4 : Réponse du PAN en fonction de la température du convertisseur

### 2.2.2 - L'ACIDE NITREUX : $\text{HNO}_2$

Pour préparer un flux gazeux d'acide nitreux, on utilise la réaction de sublimation de l'acide oxalique sur du nitrite de sodium solide (méthode proposée par BRAMAN (1986))



Pratiquement, un flux d'air ultra pur passe au travers d'un tube contenant de l'acide oxalique qui se sublime et rentre en contact avec un dépôt de  $\text{NaNO}_2$  (préparé avec une solution aqueuse à 20% de  $\text{NaNO}_2$  puis séché à l'air). La figure 5 montre le schéma expérimental du générateur d'acide nitreux en phase gazeuse. Il est important de contrôler le taux d'humidité dans l'installation et de le maintenir entre 30 et 60%, ceci afin de ne pas favoriser la formation de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  dans le système.

Pour obtenir une plus grande concentration d' $\text{HNO}_2$  en phase gazeuse, il suffit de remplir un tube de verre d'acide oxalique et de nitrite de sodium séparés par un peu de laine de verre. Ce tube est thermostaté à  $24^\circ\text{C}$  de façon à obtenir une vitesse de sublimation constante et faible.

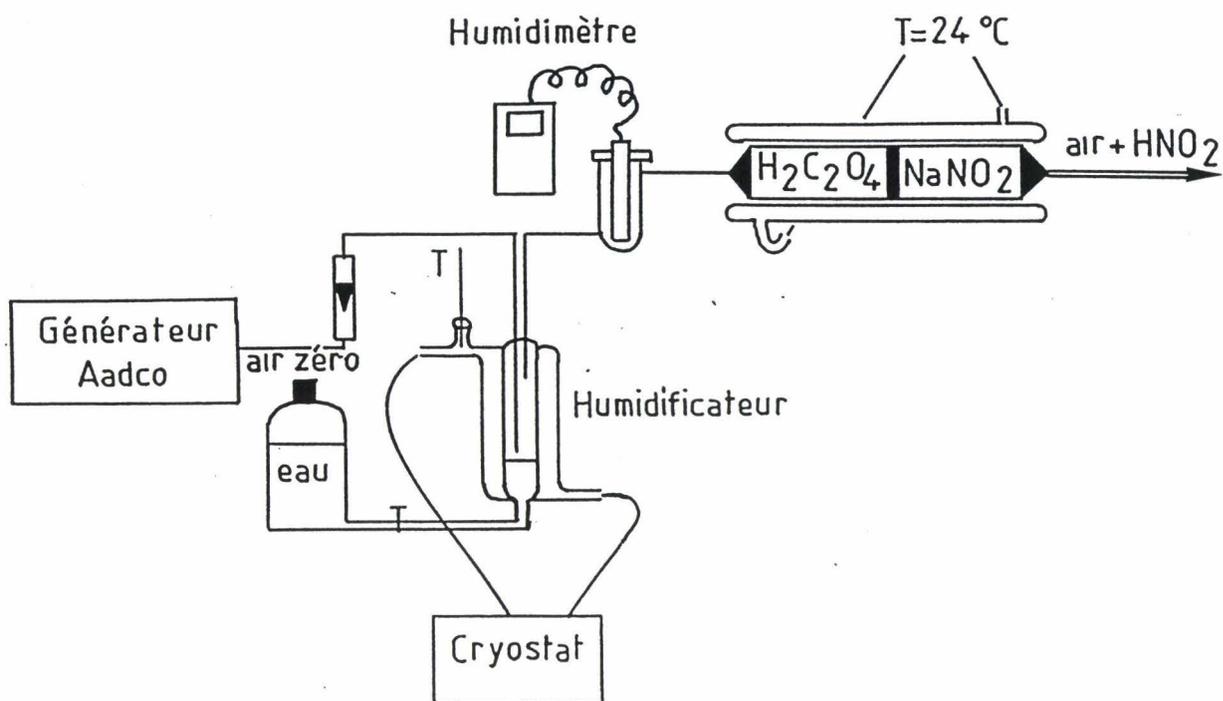


Figure 5 : Générateur d'acide nitreux en phase gazeuse

La réponse de l'acide nitreux passant sur le convertisseur au molybdène comme on le voit sur la figure 6 est proche de 100% à  $350^\circ C$  (température initiale du four convertisseur).

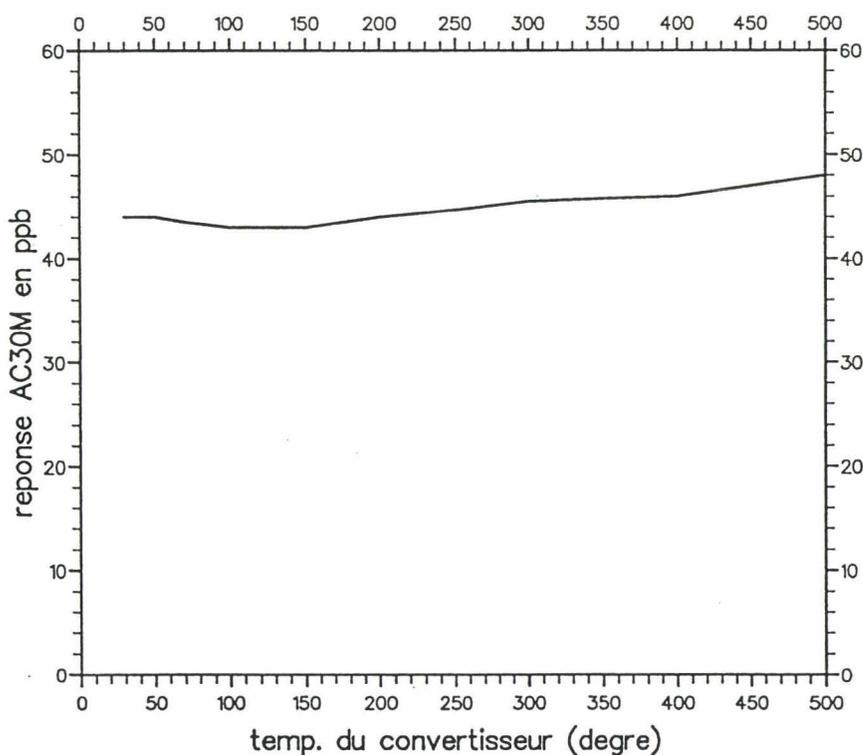


Figure 6 : Réponse de  $HNO_2$  en fonction de la température du convertisseur

### 2.2.3 - L'ACIDE NITRIQUE : $\text{HNO}_3$

Pour générer un flux d'acide nitrique en phase gazeuse, la solution adoptée est celle d'un système à perméation déjà décrite par SCARANO (1979): un tube de téflon PFE trempé dans l'acide nitrique fumant et les molécules d' $\text{HNO}_3$  diffusent à travers le téflon, enrichissant l'air ultra pur qui passe par le tube (voir figure 7).

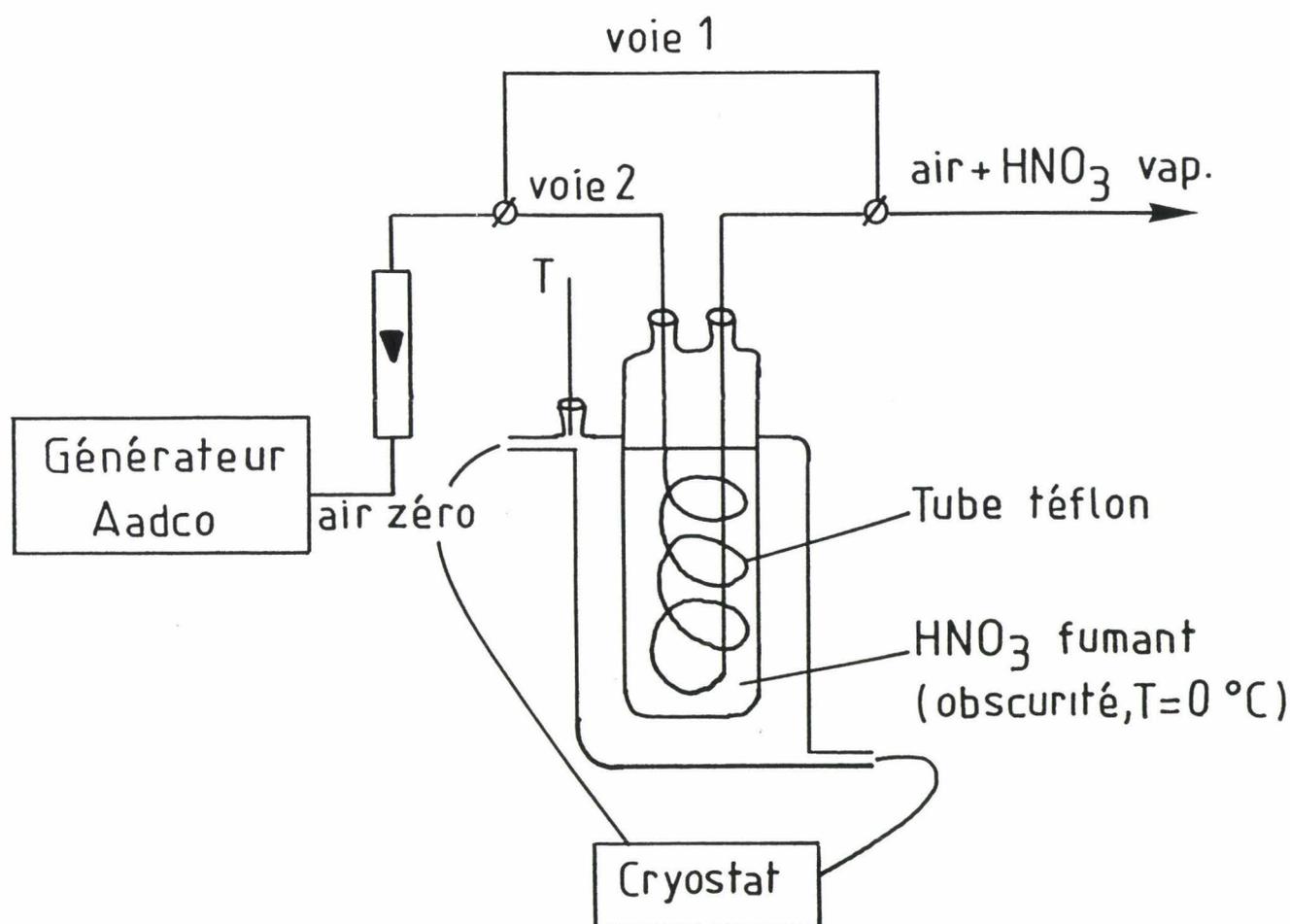


Figure 7 : Générateur d'acide nitrique en phase gazeuse

la concentration de l'acide nitrique peut être contrôlée en jouant sur la longueur du tube de téflon plongeant dans l'acide nitrique. La décomposition de l'acide nitrique dans le générateur est fortement ralentie en thermostatant le générateur à 0°C et en le plaçant dans l'obscurité. De plus un barbotage préalable de l'acide nitrique avec de l'azote permet d'éliminer les oxydes d'azote dissous.

Comme pour l'acide nitreux, on constate que l'acide nitrique donne un signal  $\text{NO}_2$  très important à 350°C (figure 8). Le signal résiduel à 30°C est dû à la présence de 5 à 7% de  $\text{NO}_2$  généré par le système à perméation. SPICER (1978) confirme ce résultat et affirme que pour une humidité relative de 50%, l'acide nitrique donne une réponse quantitative.

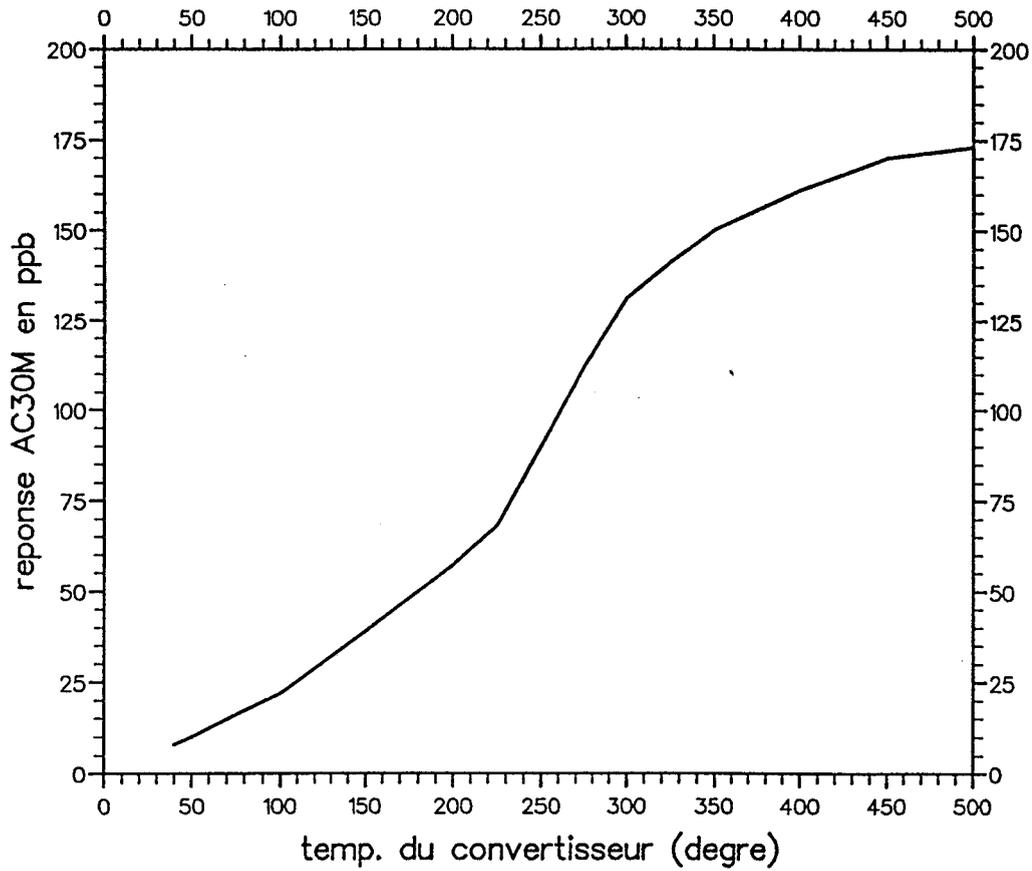


Figure 8 : Réponse de HNO<sub>3</sub> en fonction de la température du convertisseur

2.2.4 - NITRATE D'AMMONIUM : NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

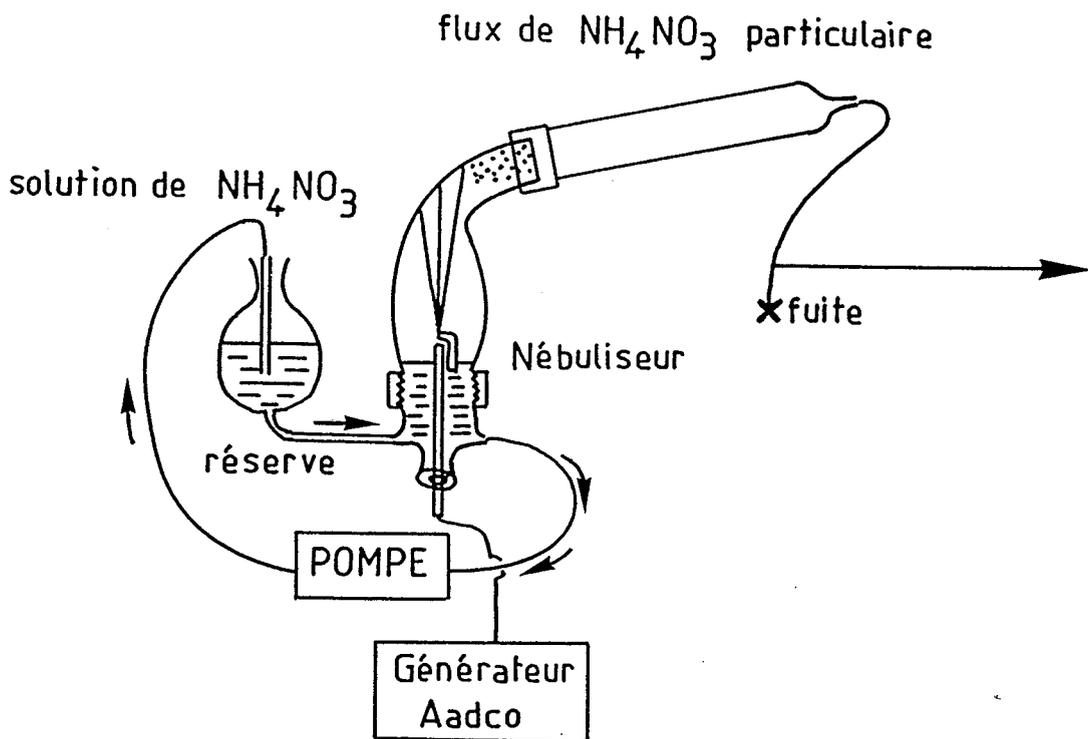


Figure 9 : Générateur de nitrates particulaires

La méthode utilisée ici a été décrite par MERCER (1968) : elle consiste en l'utilisation d'un nébuliseur (voir figure 9). L'air ultra pur généré avec un débit de 600 à 800 l/h arrive par le bas du nébuliseur et crée une dépression dans le capillaire. Une solution aqueuse de nitrate d'ammonium monte alors dans le capillaire; atteignant l'extrémité, des gouttelettes sont projetées et s'éclatent sur les parois du nébuliseur en microgouttelettes donnant naissance à un aérosol liquide entraîné par le flux d'air traversant le nébuliseur. On arrive alors à obtenir un flux de particules solides en suspension dans l'air après évaporation de l'eau.

Pour éviter l'appauvrissement de la solution de nitrate dans le nébuliseur, la contenance du réservoir a été agrandie par vases communicants et une pompe péristaltique permet de faire circuler la solution et de la renouveler en permanence au niveau du capillaire. On obtient ainsi une bonne stabilité du flux de particules en fonction du temps.

Une étude granulométrique réalisée grâce à un microscope électronique à balayage a montré que le diamètre moyen des particules avoisinait le micron, ce qui correspond bien à ce que l'on trouve dans l'atmosphère.

La réponse du nitrate d'ammonium sur la voie  $\text{NO}_x$  de l'AC30M en fonction de la température du four convertisseur au molybdène (figure 10) est également très importante. Le palier observé de 400 à 200°C correspond à la transformation du nitrate en NO. Au-dessus de 400°C, c'est la partie ammoniacale qui donne un signal  $\text{NO}_x$ . On observe donc un palier dû à la superposition des deux régimes de décomposition.

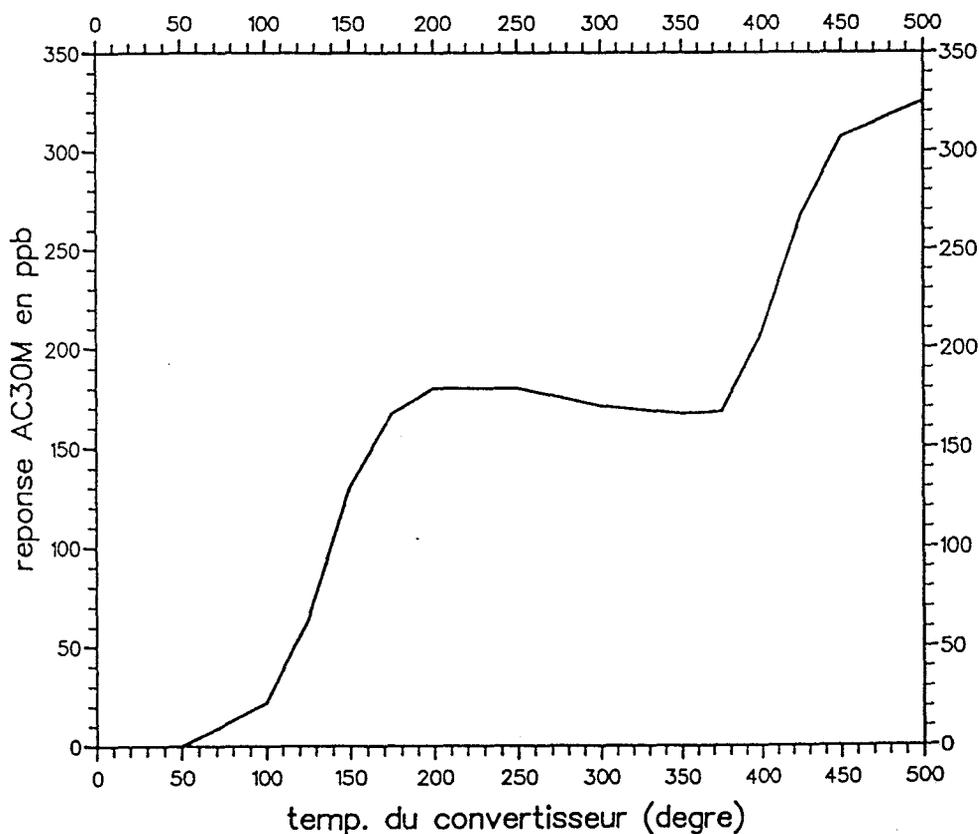


Figure 10 : Réponse de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en fonction de la température du convertisseur

### 3 - MODIFICATIONS APPORTEES A L'APPAREIL COMMERCIAL

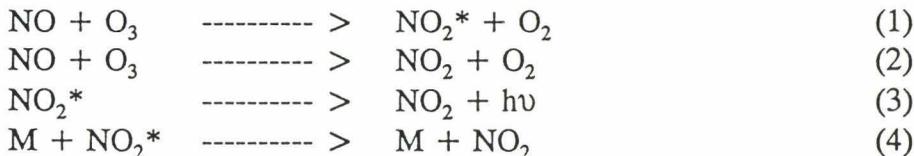
#### 3.1 - POURQUOI MODIFIER L'AC30M ?

La limite de détection d'une grande majorité des analyseurs d'oxydes d'azote est de l'ordre de la ppb. Ce seuil peut paraître suffisant pour des appareils destinés à fonctionner en continu dans des stations de mesures de la pollution atmosphérique mais se révèle trop élevé si on désire connaître avec précision les concentrations des différents oxydes d'azote que nous nous proposons de doser.

Par exemple, les nitrates particuliers et l'acide nitreux seront difficilement mesurables avec un analyseur dont la limite de détection serait de 1 ppb. Pour cette raison, il nous a paru indispensable de modifier notre analyseur AC30M afin de le rendre plus sensible. Une étude bibliographique a donc été effectuée.

#### 3.2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CONCERNANT LA MODIFICATION DES ANALYSEURS D'OXYDES D'AZOTE

La réaction de chimiluminescence entre NO et l'ozone a été étudiée pour la première fois par CLOUGH (1967) qui a pu vérifier que le mécanisme proposé auparavant était bien le suivant:



Le spectre d'émission (figure 11) montre que la réaction ozone-monoxyle d'azote produit une chimiluminescence entre 600 et 3000 nm avec un maximum à 1200 nm.

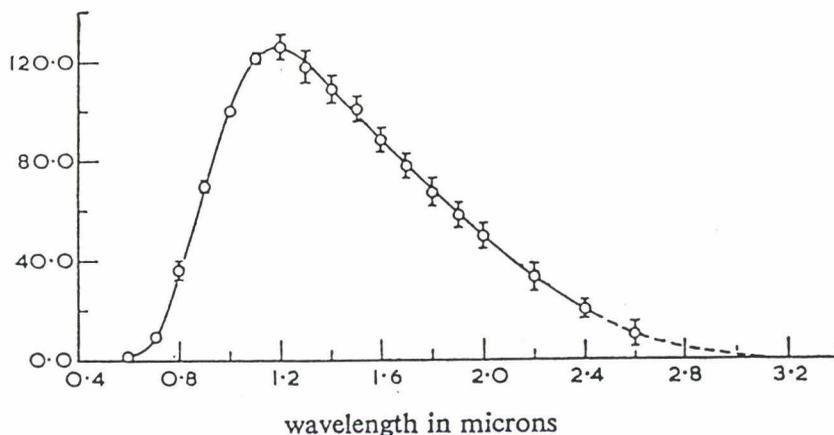


Figure 11 : Spectre d'émission de la réaction entre O<sub>3</sub> et NO

Toutefois, cette étude cinétique n'avait pas pour but de doser NO. C'est en 1968 que FONTIJN (1970) commence la mise au point d'un détecteur de NO basé sur la réaction avec l'ozone, ayant une limite de détection de 4 ppb. STEDMAN (1972) décrit un appareil un peu plus sensible dont la limite est de 1,5 ppb. Des efforts ont ensuite été menés pour convertir NO<sub>2</sub> en NO de façon à pouvoir utiliser la réaction de chimiluminescence entre NO et O<sub>3</sub> pour doser les NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>). STEVENS (1973) donne une liste de ces appareils dont les caractéristiques et le principe de fonctionnement varient très peu. La première publication traitant de l'optimisation des paramètres de fonctionnement d'un détecteur d'oxydes d'azote, signée par STEFFENSON (1974), est intéressante car elle met en équation le signal de chimiluminescence.

Si les réactions (2) et (4) étaient négligeables, le mécanisme de la réaction décrit par CLOUGH (1967) conduirait à l'équation :  $I_{\text{total}} = f_{\text{NO}}$ , où :

$I_{\text{tot}}$  = intensité du signal de chimiluminescence en photon/s

$f_{\text{NO}}$  = débit massique de NO entrant dans le réacteur en molécule/s

Mais ce n'est pas le cas puisque seulement une fraction  $k_1/(k_1+k_2)=0,073$  des collisions NO-O<sub>3</sub> donnent lieu à la formation d'une molécule de NO<sub>2</sub> électroniquement excitée.

De plus, le quenching de NO<sub>2</sub>\* ne permet qu'à une fraction  $k_3/(k_3+k_4[M])$  des photons d'être émis. Enfin, les vitesses de réaction entre NO et O<sub>3</sub> étant relativement faibles, une fraction des molécules qui entrent dans la cellule de mesure sortent de celle-ci sans avoir subi une collision. Cette fraction de molécule est égale à  $\exp(-T_{\text{réact}}/T_{\text{NO}})$ ;  $T_{\text{NO}}$  étant la durée de vie chimique d'une molécule de NO et  $T_{\text{réact}}$  correspondant à la durée de séjour des réactifs dans la cellule de mesure.

----->  $T_{\text{NO}}$  est égale à l'inverse de la constante de vitesse de pseudo premier ordre de la réaction de NO en présence d'un excès d'ozone.

$$T_{\text{NO}} = 1/(k_1+k_2)[\text{O}_3] \text{ en seconde.}$$

----->  $T_{\text{réact}}$  est déterminée par la taille du réacteur et par le débit des réactifs.

$$T_{\text{réact}} = V.P/F \text{ en seconde, où :}$$

V = volume du réacteur en cm<sup>3</sup>

P = densité du gaz dans le réacteur en molécule/cm<sup>3</sup>

F = débit total en molécule/s

La fraction de NO intacte à la sortie du réacteur sera égale à :

$$\frac{[\text{NO}]_{t = T_{\text{réact}}}}{[\text{NO}]_{t = 0}} = \exp(-T_{\text{réact}}/T_{\text{NO}})$$

L'expression de la lumière émise devient donc avec ces trois contraintes :

$I_{\text{tot}} = f_{\text{NO}} \cdot k_1/(k_1+k_2) \cdot k_3/(k_3+k_4[M]) \cdot (1-\exp(-T_{\text{react}}/T_{\text{NO}}))$  en photon/s, expression qu'il convient d'atténuer par un facteur G incluant la géométrie de la cellule (qui ne permet pas de détecter tous les photons émis) et les caractéristiques du tube photomultiplicateur recueillant le signal.

Nous savons que  $k_4[M] \gg k_3$ , [M] étant exprimée en molécule/cm<sup>3</sup>, l'équation devient:

$$I_{\text{tot}} = (f_{\text{NO}}/P) \cdot G \cdot k_1 k_3 / k_3 (k_1 + k_2) \cdot (1-\exp(-T_{\text{react}}/T_{\text{NO}}))$$

Supposons que  $T_{\text{react}} \gg T_{\text{NO}}$ , la plupart des molécules de NO réagissent dans le réacteur et le dernier terme de l'équation peut-être négligé. Le signal est donc directement proportionnel à :  $f_{\text{NO}}/P$  ou  $F_{\text{tot}}/P$  si le débit du mélange étalon NO est égal à 2/3 du débit total (par exemple).

Le signal peut donc être augmenté en travaillant à pression plus réduite, en accroissant le débit massique de NO ou en augmentant le rapport  $f_{\text{NO}} / P$ .

Si la pompe utilisée fonctionne toujours de la même façon,  $f_{\text{NO}}$  et P sont dépendants l'un de l'autre. Si on double le flux de molécules NO dans le réacteur, on doublera simultanément la densité des molécules gazeuses. Pour augmenter le signal, il faudra donc accroître le rapport  $f_{\text{NO}}/P$  exprimé en cm<sup>3</sup>/s, ce qui est une mesure de la vitesse de pompage.

Toutefois, il n'est pas possible d'augmenter la sensibilité d'un détecteur indéfiniment en jouant sur la puissance d'une pompe car pour des débits de réactifs trop importants,  $T_{\text{react}}$  devient trop faible devant  $T_{\text{NO}}$  et la majorité des molécules de NO sortirait sans avoir réagi. C'est pour cette raison qu'il convient d'utiliser un réacteur assez volumineux par rapport aux cellules de mesure des appareils commerciaux dont la limite de détection est de l'ordre de la ppb. Il faut donc trouver une sorte de compromis entre la taille du réacteur et la puissance de la pompe.

Steffenson souligne de plus l'importance du facteur G dépendant des caractéristiques du photomultiplicateur et surtout de la géométrie de la cellule dans laquelle se déroule la réaction.

Un bon réacteur doit être conçu de manière à mélanger les flux d'air contenant l'ozone et les oxydes d'azote rapidement et efficacement et doit également permettre que NO et O<sub>3</sub> réagissent aussi près que possible de la fenêtre du photomultiplicateur. En effet, la chimiluminescence est une source diffuse qu'il n'est pas possible de focaliser sur une photocathode (contrairement à la fluorescence). L'intensité du signal de chimiluminescence atteignant la fenêtre décroît de façon inversement proportionnelle au carré de la distance (r) séparant l'endroit de l'émission et la photocathode du photomultiplicateur.

Pour augmenter encore l'efficacité de collection des photons, il est aussi important que les parois du réacteur soient aussi réfléchissantes que possible (la meilleure solution consistant à dorer la cellule).

Pour preuve de l'importance de la vitesse de pompage, l'auteur a effectué plusieurs expériences en utilisant des pompes de puissance différente en limitant progressivement leur capacité afin de faire varier la pression dans le réacteur. Sur la figure 12, on constate que pour une même pression, le signal de chimiluminescence augmente avec la capacité de la pompe.

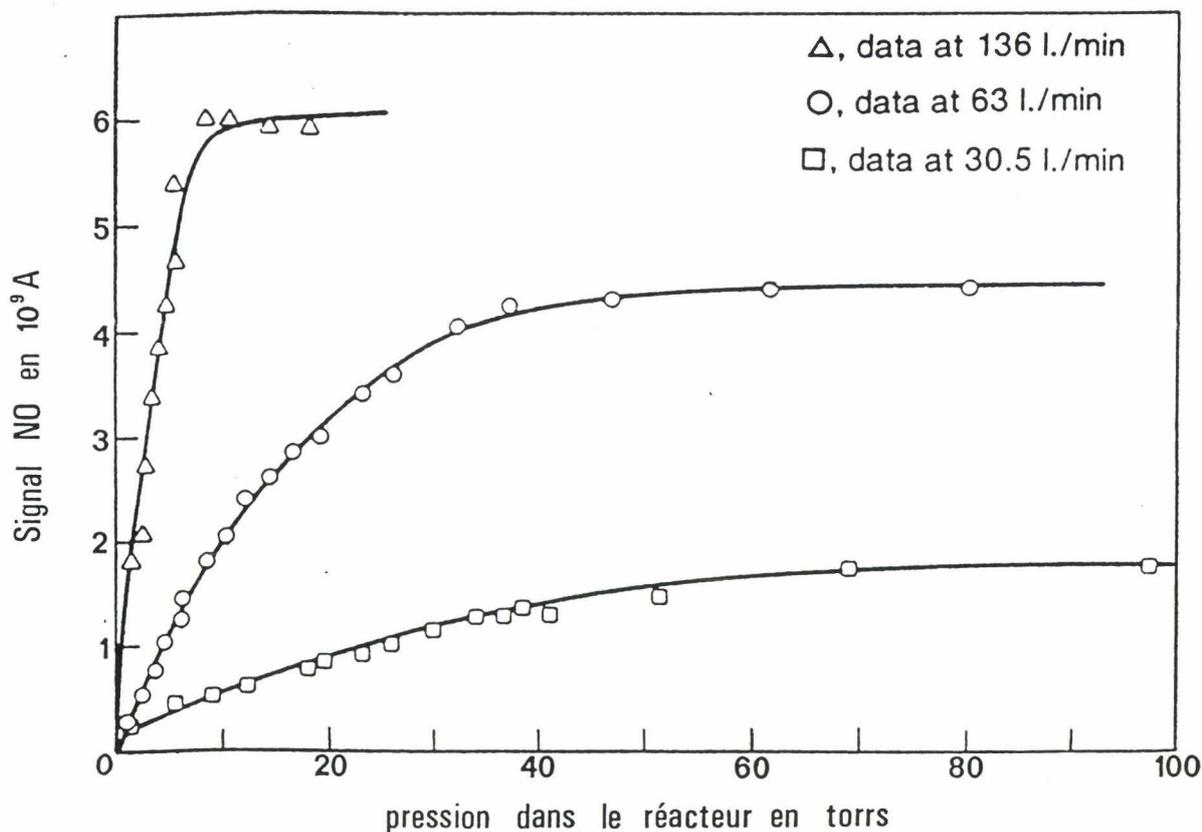


Figure 12 : Influence de la capacité de pompage d'après Steffenson

Il faut préciser que ces courbes correspondent à l'intensité du signal en fonction de la pression dans la cellule pour trois pompes différentes. L'auteur explique la décroissance du signal à basse pression par le fait que la vitesse de pompage est limitée par le diamètre des tubes constituant le système de pompage.

Steffenson constate que si l'on trace le signal en fonction de la vitesse de pompage  $f_{NO}/P$ , on obtient alors une droite passant par l'origine et dont la pente dépend uniquement du facteur G. Si deux réacteurs possèdent un facteur G différent l'un de l'autre (par exemple G1 et G2) et si  $G1 > G2$ , le réacteur 1 sera plus apte que le réacteur 2 à recueillir le signal de chimiluminescence.

En se basant sur ces constatations, plusieurs équipes ont modifié des appareils commerciaux ayant une limite de détection de l'ordre de la ppb ou plus afin de les rendre plus sensibles. Le but visé par ces équipes est commun : il s'agit de pouvoir mesurer les concentrations d'oxydes d'azote en atmosphère non polluée. En effet si les concentrations de  $\text{NO}_x$  en atmosphère urbaine sont de l'ordre de la ppb, elles sont de l'ordre de la ppt en atmosphère propre ou en altitude.

HELAS (1981) obtient une limite de 5 ppt, DELANY (1982): 100 ppt puis 10 ppt : DICKERSON (1984) et DRUMMOND (1985): 20 ppt, de même que CARROL (1985). Voici résumées dans ce tableau les principales caractéristiques de chaque appareil : forme du réacteur, matière, volume, parois du réacteur, débit dans le réacteur, pression de travail et limite de détection annoncée.

	Réacteur	Volume	Parois
HELAS	Cylindrique cuivre	1,5 litre	dorées et polies ---> surface inerte et réfléchissante
DELANY	Cylindrique PVC	0,125 litre	miroir de fond feuille de cuivres chromées
DICKERSON	Cylindro conique PVC	0,8 litre	dorées
DRUMMOND	Cylindro conique ?	?	dorées
CARROLL	? acier	1 litre	dorées

	l/mn débit $\text{O}_2$	l/mn débit AIR	Pression	Limite de détection.
HELAS	0,048	0,48	5 mbar	5ppt
DELANY	30	30	5 mbar	100 ppt
DICKERSON	0,28	1,6	15 mbar	10 ppt
DRUMMOND	3,3	3,3	?	20 ppt
CARROLL	24	156	10 mbar	10 ppt

A la vue de ce tableau récapitulatif, il semble donc qu'améliorer la limite de détection d'un analyseur d'oxydes d'azote par un facteur 50 soit un objectif tout à fait raisonnable. Toutefois, il existe une différence notable entre les appareils améliorés figurants dans ce tableau et l'AC30M que nous nous proposons de modifier.

En effet, les analyseurs dont il est question ici sont tous fondés sur le même principe de fonctionnement: la chambre de réaction est unique et la mesure des  $\text{NO}_x$  s'effectue non pas simultanément mais alternativement à celle de  $\text{NO}$ . C'est à dire que pendant un certain laps de temps, l'air ozonisé et l'air échantillon réagissent entre-eux dans la cellule puis

ensuite seulement l'air échantillon passe par un convertisseur catalytique ou thermocatalytique et réagit avec l'air ozonisé dans la même cellule.

L'AC30M fonctionne d'une façon différente puisqu'il dispose de deux cellules de mesure identiques qui permettent une mesure simultanée et continue de NO sur la première voie et des NO<sub>x</sub> sur la seconde (après passage de l'air échantillon par le convertisseur au molybdène chauffé à 350°C).

### **3.3 - DESCRIPTION DE L'AC30M MODIFIÉ**

La principale modification concerne bien sûr les chambres de réaction de l'analyseur. La géométrie de celles-ci a été imposée par les contraintes que dictent le fait d'avoir deux cellules et par la position du moteur actionnant le disque du chopper. Le volume des deux nouvelles chambres de réaction en acier inoxydable est de 750 cm<sup>3</sup> au total contre 6 cm<sup>3</sup> auparavant. On peut se les représenter en imaginant un cône tronqué posé sur une partie cylindrique, le tout étant séparé en deux parties égales dans le sens de la hauteur.

Les arrivées d'ozone et d'air échantillon se font par le haut du cône par le truchement de tubes en téflon plongeants vers la partie basse de la cellule. Un "Y" permet le mélange et l'homogénéisation des deux gaz. L'extrémité de ce "Y" dirigé vers le scintillateur du photomultiplicateur est distante d'environ un centimètre de celui-ci.

Le système de pompage des gaz a bien entendu dû être changé. L'ancienne pompe à vide, trop peu puissante, a été remplacée par une pompe Edwards bi-étagée d'une puissance nominale de 32 m<sup>3</sup>/h. Une vanne à soufflet installée immédiatement à l'aspiration permet de réguler la puissance de cette pompe. Le diamètre des tubes d'aspiration a été agrandi pour éviter des pertes de charge trop importantes. Un vacuomètre installé au sommet des cellules permet de mesurer la dépression régnant dans celles-ci.

Le fait de vouloir tester la cellule avec des débits variables ainsi que les modifications déjà effectuées nous ont obligés à réguler les quatre arrivées de gaz (deux par chambre) au moyen de vannes micrométriques et à mesurer les quatre débits de réactifs gazeux afin d'être sûr d'avoir dans chacune des deux chambres des débits identiques.

Le convertisseur d'origine de l'AC30M a dû être déconnecté car il introduisait des pertes de charge trop importantes. Il a été remplacé par un tube de quartz rempli de molybdène en copeaux, chauffé à 350°C par le truchement d'un four annexe. Nous avons bien sûr vérifié l'efficacité de ce convertisseur et constaté son aptitude à réduire le dioxyde d'azote en monoxyde d'azote. Seule la partie électronique de l'analyseur est restée dans son état originel puisque le principe de mesure n'a pas été modifié (passage des gaz dans deux chambres identiques et traitement simultané des deux signaux).

La dernière modification concerne l'alimentation de l'ozoniseur de l'AC30M. Initialement, c'est l'oxygène de l'air qui était en partie ozonisé mais l'augmentation des débits des gaz nécessite une concentration d'ozone supérieure. C'est pour cette raison que l'ozoniseur de notre analyseur a été alimenté par une bouteille d'oxygène.

### 3.4 - PERFORMANCES OBTENUES APRES MODIFICATION DE L'ANALYSEUR

La capacité de la nouvelle cellule à accroître la réponse de l'analyseur à chimiluminescence AC30M a été testée en envoyant dans l'appareil un flux d'air contenant une concentration constante de dioxyde d'azote de 32 ppb. Le débit d'air dans chacune des deux chambres de la cellule a été fixée à 5 l/mn (300 l/h). Le débit d'oxygène ozonisé est de 10 l/h et par voie.

Notre cellule a reçu différents traitements de surface dans le but d'améliorer le pouvoir réfléchissant de ses parois. Après chaque traitement, nous avons effectué la même expérience pour pouvoir ainsi mesurer le facteur de réponse de l'analyseur par rapport à son état initial. La cellule a d'abord été polie une première fois. Elle a ensuite reçu un traitement de surface très efficace qui a rendu ses parois très lisses. Enfin, nous avons fait dorer l'intérieur de celle-ci par vaporisation.

Les courbes de la figure 13 montrent le signal NO<sub>2</sub> obtenu en fonction de la pression dans la cellule pour les différents traitements de surface qu'a reçue la cellule. Ces courbes montrent d'une part que les traitements de surface effectués sur la cellule ont permis d'améliorer le facteur de réponse de l'analyseur qui est passé de 2,3 pour la cellule dans son état initial à 4,4 après la dorure, ce facteur correspondant à l'augmentation de signal de l'AC30M modifié par rapport à l'analyseur dans son état initial et ceci pour une concentration identique de NO<sub>2</sub>.

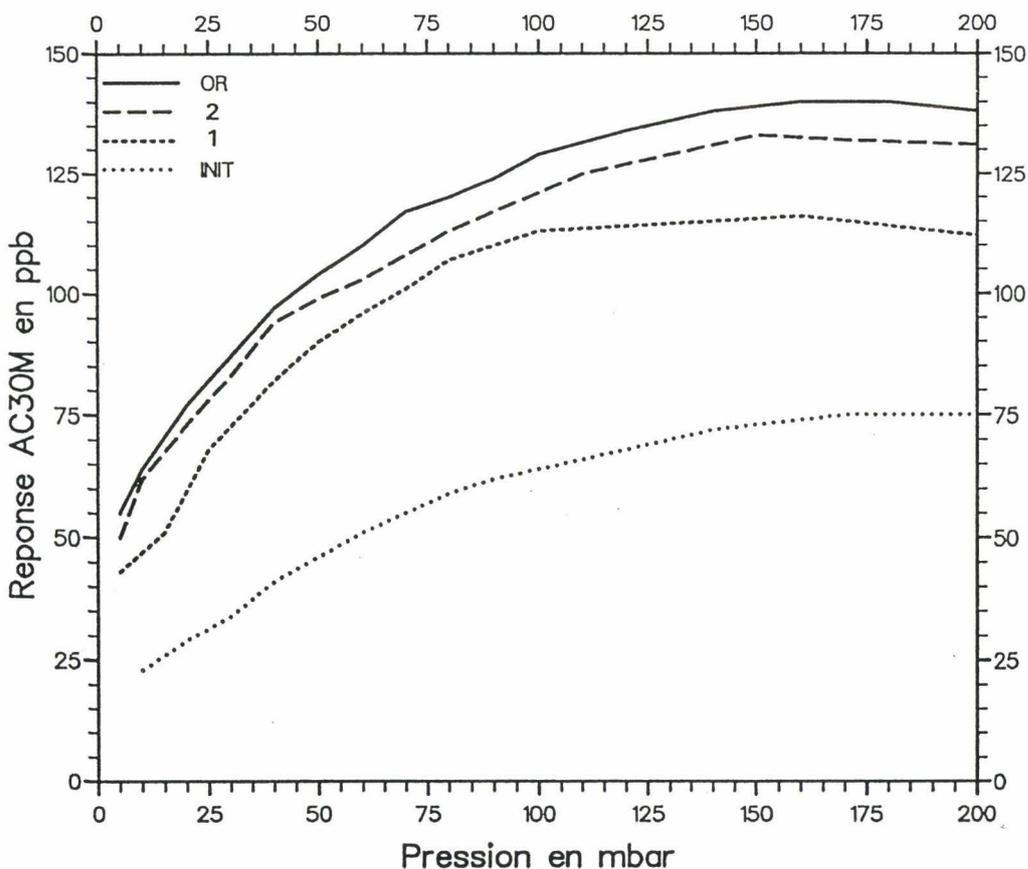


Figure 13 : Réponse de l'AC30M suivant différents traitements de surface

Les courbes de la figure 14 correspondent à la réponse de l'AC30M modifié en fonction de la pression dans la cellule et cela pour trois débits d'air différents ayant la même concentration en  $\text{NO}_2$ . Le débit d'oxygène ozonisé reste constant (10 l/h par voie). Ces expériences ont été réalisées avant que la cellule ne soit dorée. Les courbes montrent clairement qu'un débit d'air plus important entraîne un facteur de réponse plus fort : 2,72 pour un débit d'air de 3 l/mn; 3,4 pour 4 l/mn et 4,03 pour 5 l/mn.

Nous n'avons pas poussé nos investigations plus avant car ces résultats sont décevants et ne correspondent pas à nos objectifs. La solution qui consiste à augmenter encore plus les débits d'air a été écartée car le convertisseur thermocatalytique n'a pas été prévu pour des débits plus grands. Cette augmentation relativement faible du facteur de réponse de l'analyseur est en fait due à la géométrie de la cellule. Le choix - effectué à l'origine des modifications - de conserver deux chambres de mesure parallèles nous a contraint à imaginer une cellule dont les caractéristiques, surtout du point de vue optique, n'étaient pas adaptées pour permettre une bonne récupération de la lumière émise par la réaction de chimiluminescence entre  $\text{NO}$  et  $\text{O}_3$ .

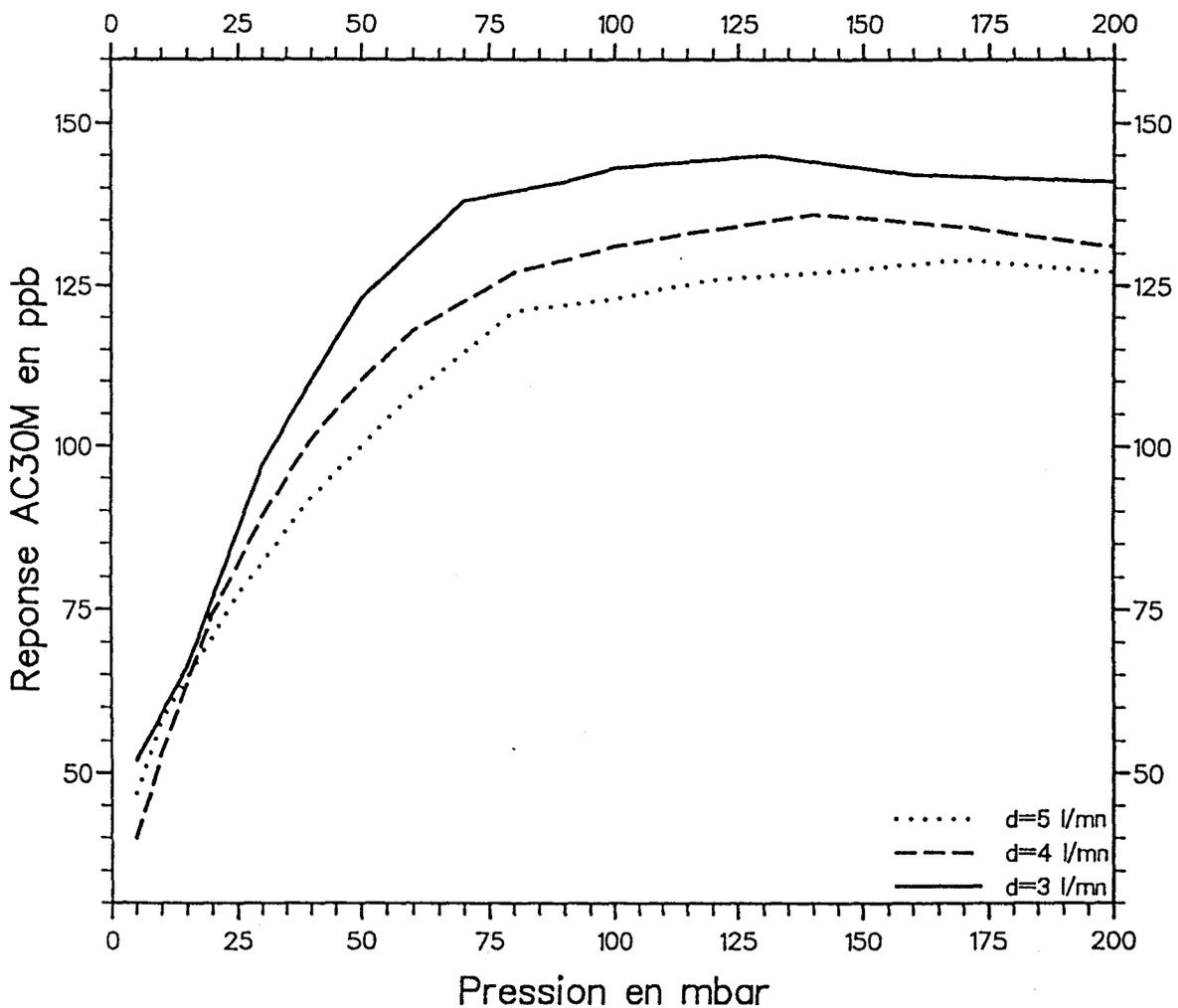


Figure 14 : Réponse de l'AC30M pour des débits d'air variables

La chimiluminescence est en effet une source diffuse de lumière qu'on ne peut pas focaliser contrairement à la fluorescence. Cette explication est confortée par le fait que les analyseurs sur lesquels ont été réalisées des modifications visant à l'amélioration de la sensibilité sont tous des appareils possédant une chambre unique, ce qui n'est pas le cas de l'analyseur à chimiluminescence AC30M.

De ce fait, nous nous sommes trouvés dans l'obligation de changer notre fusil d'épaule. Nous avons conçu une nouvelle cellule (à chambre unique cette fois-ci) réalisée sur un tour à commande numérique.

### **3.5 - NOUVELLES MODIFICATIONS**

Pour pouvoir tester notre nouvelle cellule, il nous a fallu modifier principalement deux éléments : l'arrivée des gaz et le chopper.

L'utilisation d'une chambre unique a pour inconvénient de ne plus permettre une mesure simultanée de NO et des NO<sub>x</sub> comme c'était le cas auparavant. Un système d'électrovanne permet de faire passer successivement dans la chambre de réaction l'air échantillon provenant soit de l'extérieur soit d'une source de polluant à l'état gazeux, puis ce même gaz passant au préalable dans le convertisseur thermocatalytique contenant du molybdène.

Le débit de l'air et celui de l'oxygène ozonisé sont régulés par des vannes micrométriques puis les gaz sont mélangés juste avant leur arrivée dans la chambre de réaction. Les gaz arrivent alors en face de la fenêtre séparant la cellule du photomultiplicateur.

En ce qui concerne le chopper, le problème était plus épineux puisque celui-ci était dessiné pour permettre à une seule des deux chambres initiales d'être vue par le photomultiplicateur. Il a donc fallu d'une part réaliser un autre disque permettant au photomultiplicateur de voir la totalité de la chambre et ceci pendant les deux tiers du temps et le noir pendant le dernier tiers - ce disque ayant d'autre part toutes les autres caractéristiques du disque précédent -. La figure 15 représente les deux disques : l'ancien à gauche et le nouveau à droite. Avec l'utilisation du nouveau disque du chopper, l'AC30M donnera donc deux valeurs qui devront être identiques puisque le photomultiplicateur détectera un signal provenant d'une chambre unique tandis qu'auparavant, grâce à l'ancien disque, le photomultiplicateur détectait l'émission lumineuse de la chambre NO puis celle provenant de la chambre NO<sub>x</sub>.

Il a été également nécessaire de déplacer le moteur du chopper car la géométrie de la nouvelle cellule ne permettait plus à ce moteur de rester à son emplacement initial. Nous avons donc adapté un système de poulies permettant d'entraîner le disque du chopper par le truchement d'une courroie crantée. Cette modification réalisée, nous avons vérifié que l'ensemble moteur/disque tournait à la même vitesse que celle de l'analyseur original et ne nécessitait pas une modification de la partie électronique de l'AC30M.

Quant à la cellule, de forme cylindroconique (cylindrique à la base puis s'évasant pour former un cône), ses parois ont été polies et un vacuomètre y a été adapté pour pouvoir mesurer la dépression régnant à la base de la chambre. L'arrivée des gaz est située en bas de la cellule dans la partie cylindrique, gênant moins de ce fait les réflexions lumineuses que les deux arrivées dont était munie l'ancienne cellule.

L'ozoniseur de l'AC30M est toujours alimenté par une bouteille d'oxygène. Le système de pompage reste inchangé mis à part le fait qu'il n'existe plus qu'une seule sortie reliée directement à la pompe contre deux (une par chambre) auparavant.

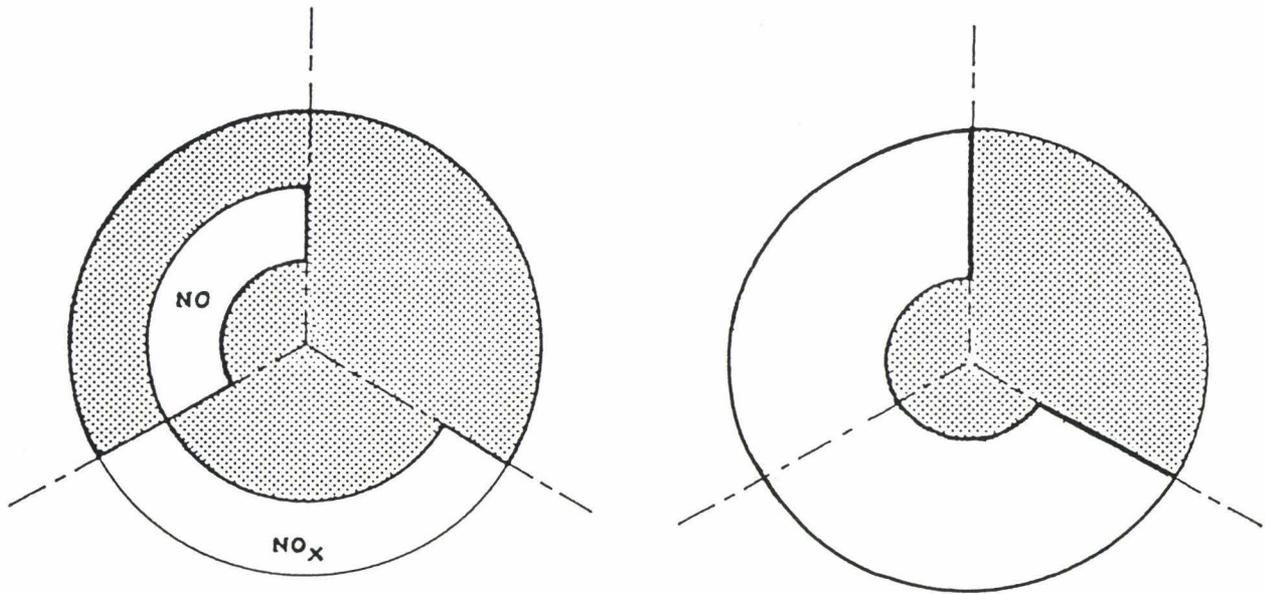


Figure 15 : Schéma des deux disques du chopper

### 3.6 - RESULTATS OBTENUS

Pour tester notre cellule, nous avons dû nous procurer un nouveau tube à perméation permettant de générer un flux constant de  $\text{NO}_2$  en phase gazeuse. Pour être certain du taux de perméation de ce tube, nous l'avons calibré gravimétriquement. Le tube a été placé dans le générateur thermostaté à  $40^\circ\text{C}$  et nous avons mesuré la perte de masse sur une période de cinq jours grâce à une balance au dixième de milligramme. En 120 heures, le tube a perdu 5,5 mg de  $\text{NO}_2$  soit un taux de 759 ng/mn (unité qui est utilisée pour le calcul d'une concentration de  $\text{NO}_2$  à la sortie de notre générateur).

L'état de surface de la nouvelle cellule étant très satisfaisant, nous avons procédé aux essais sans dorer au préalable les parois. La cellule et les arrivées d'air et d'ozone sont bien sûr isolées de toute interférence lumineuse.

Pour réaliser les expériences permettant de tester l'AC30M, nous utilisons une vanne capable de réguler la puissance de pompage. Les courbes sont tracées pour une pression dans la chambre variant de 0 à 200 mbar. On envoie un flux d'air contenant une concentration connue de  $\text{NO}_2$  calculée à partir du taux de perméation du nouveau tube  $\text{NO}_2$  et des débits d'air. Cette valeur de  $\text{NO}_2$  est celle qui aurait été donnée par l'AC30M dans son état originel. Les cinq courbes de la figure 16 (numérotées de 1 à 5) correspondent à la réponse de l'AC30M modifié pour cinq valeurs de concentration en  $\text{NO}_2$  de respectivement : 7,7 ; 12,6 ; 22,3 ; 33,4 et 41,3 ppb. On constate une chute du signal à très faible pression due à une puissance de pompage trop forte empêchant les réactifs gazeux ( $\text{O}_3$  et  $\text{NO}$ ) de réagir entre eux avant d'être pompés par le système d'aspiration. Le signal passe par un maximum pour une pression de 10 à 15 mbar puis décroît régulièrement, cette décroissance étant la conséquence du phénomène de quenching dont nous avons déjà parlé.

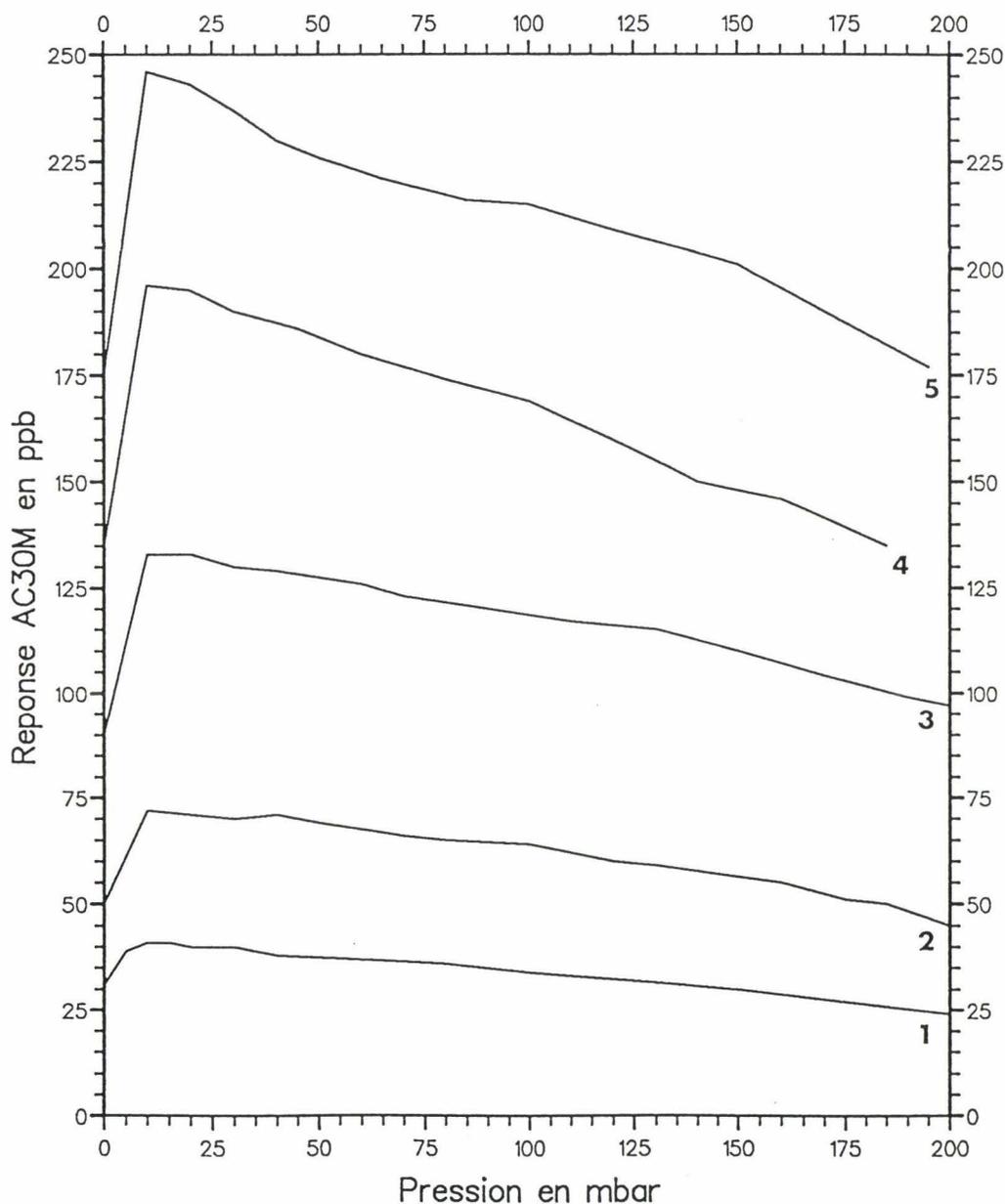


Figure 16 : Réponse de l'AC30M modifié en fonction de la pression dans la chambre et de la concentration en  $\text{NO}_2$

Si on trace la courbe de réponse maximale de l'AC30M modifié en fonction de la concentration calculée à la sortie du générateur, on obtient une droite (figure 17) dont la pente correspond au facteur d'amélioration de la sensibilité de l'analyseur. Ce coefficient est ici légèrement inférieur à 6.

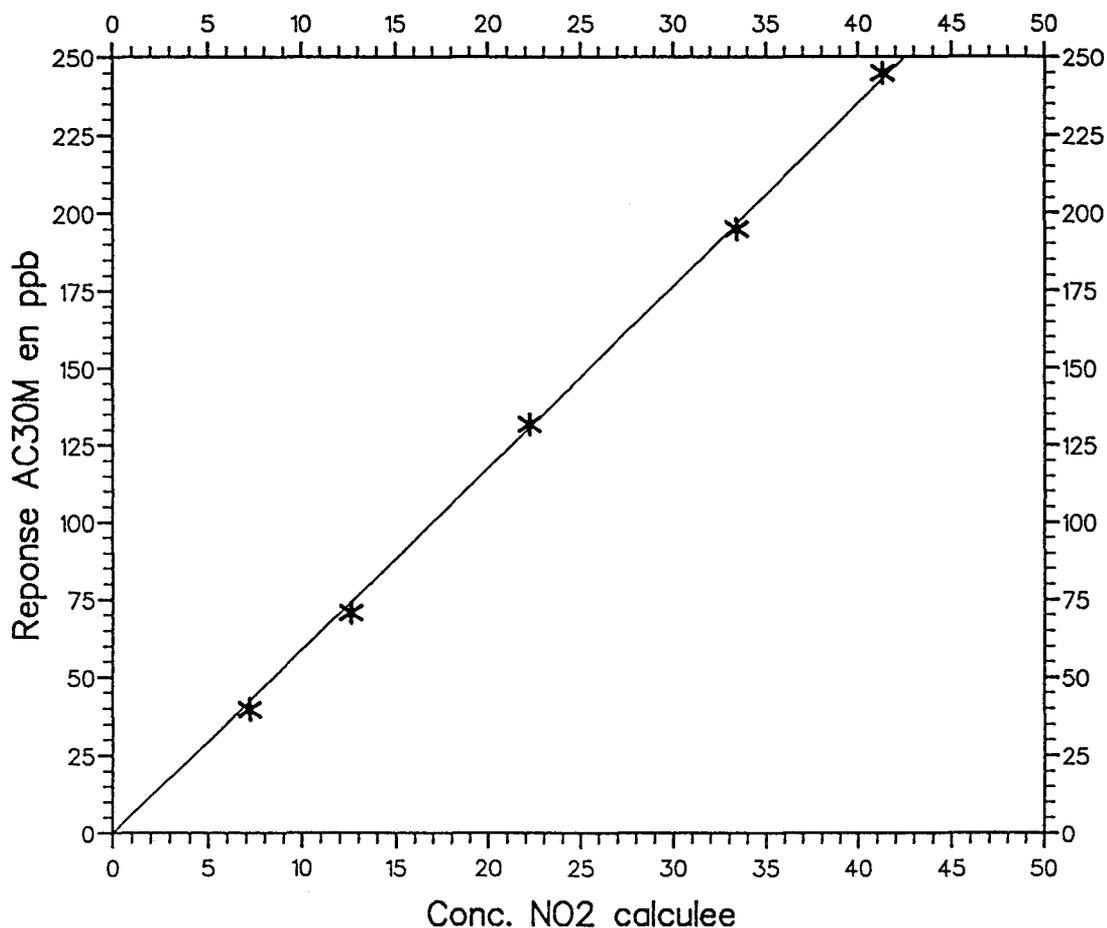


Figure 17 : Linéarité de la réponse de l'appareil modifié

Pour tester l'influence du débit d'air passant dans la chambre de réaction de l'analyseur, nous avons réalisé un montage permettant de faire entrer dans la cellule tout ou partie d'un flux d'air contenant une concentration connue et constante de NO<sub>2</sub>. Pratiquement, le flux d'air sortant du générateur NO<sub>2</sub> est dilué par un flux d'air reconstitué (80% N<sub>2</sub> -20% O<sub>2</sub>). Nous avons donc réalisé trois expériences avec des débits d'air de 1,5 ; 3,0 et 5,0 l/mn dont la concentration en NO<sub>2</sub> est de 18,35 ppb et ceci en faisant varier la pression dans la cellule de l'AC30M de 0 à 200 mbar (figure 18).

Les courbes obtenues ont la même allure que celles de la figure 16 : pour un débit de 1,5 l/mn le facteur d'amélioration est égal à 6 et il est légèrement supérieur à 6 pour un débit plus grand. Il semble donc inutile d'augmenter le débit des réactifs gazeux car l'augmentation du facteur d'amélioration en résultant est faible. De plus, la durée de vie du convertisseur thermocatalytique de l'AC30M est dépendante du débit d'air le traversant : il est donc préférable de travailler avec un débit plus faible.

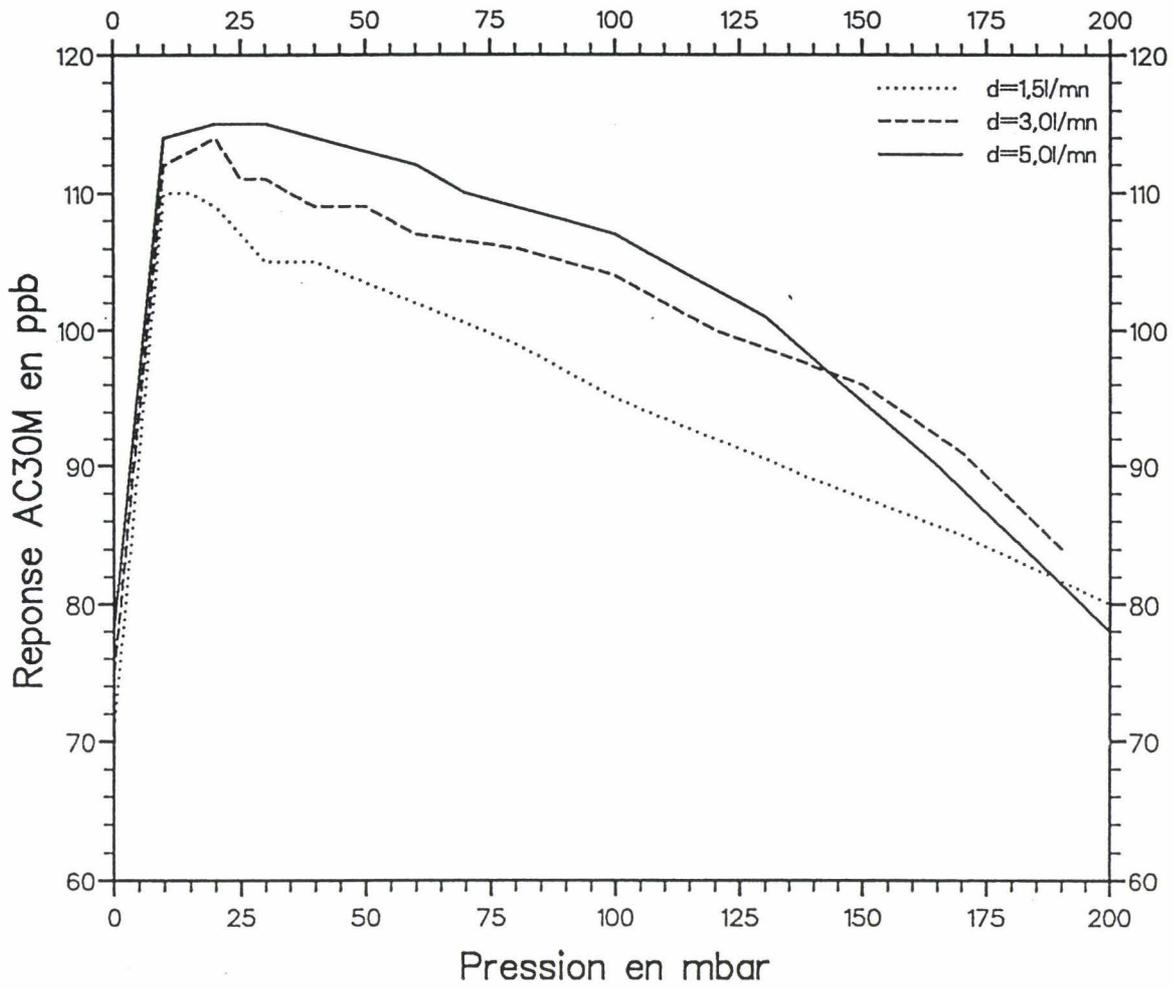


Figure 18 : Réponse de l'AC30M modifié pour différents débits d'air échantillon

## 4 - DESCRIPTION DU SYSTEME DE DOSAGE AUTOMATISE

### 4.1 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

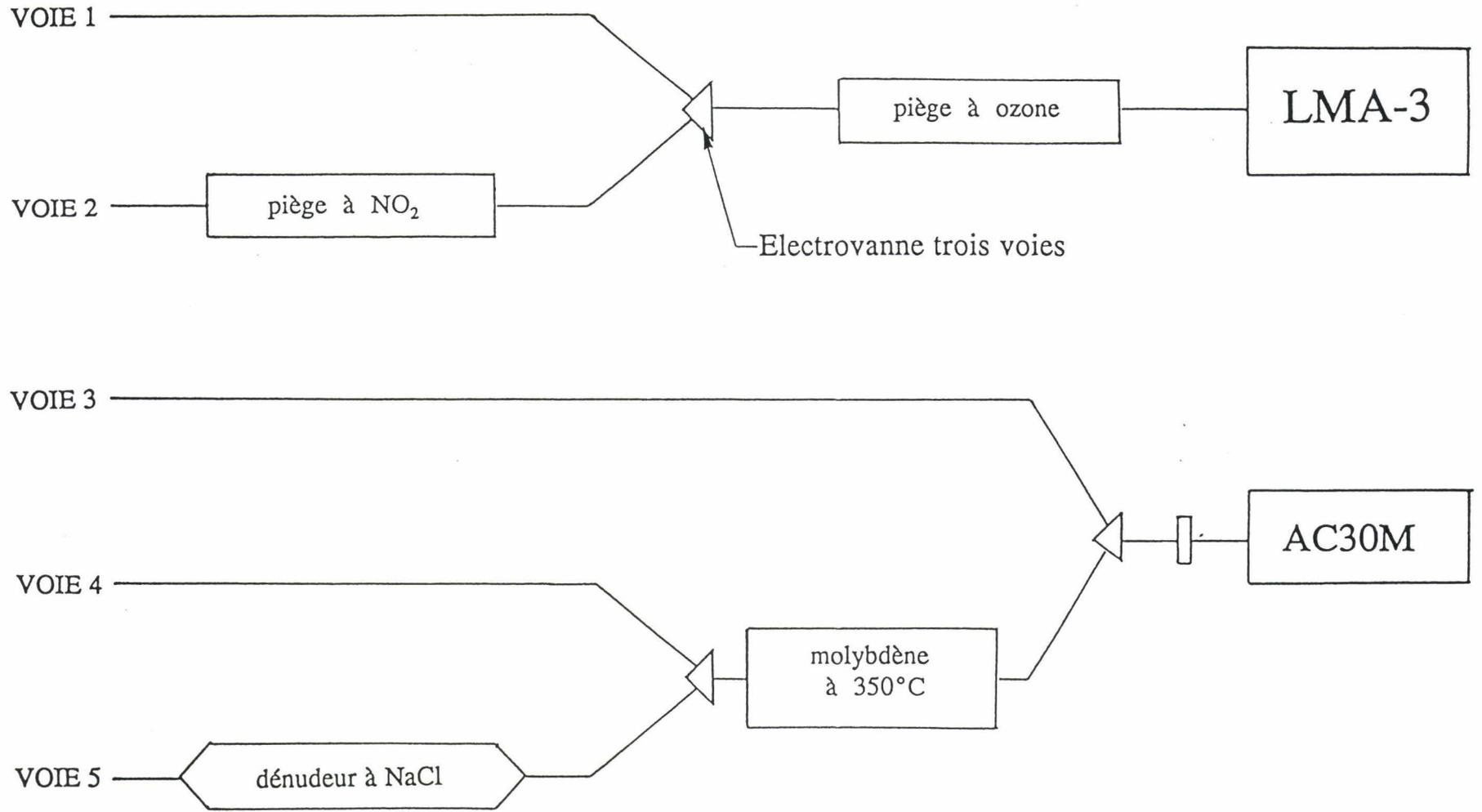
Rappelons brièvement l'objectif que nous nous étions fixés au départ : être capable de mesurer d'une manière automatisée les concentrations en phase gazeuse de polluants azotés primaires ou secondaires tels que : NO, NO<sub>2</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et ceci sur un pas de temps le plus court possible. Cet objectif a dû être révisé à la baisse car les modifications apportées à notre analyseur NO<sub>x</sub> à chimiluminescence n'ont pas abouti aux résultats escomptés puisque le facteur d'amélioration de la sensibilité de l'analyseur n'est que de 6, ce qui donne une limite de détection d'environ 300 ppt.

Il n'est donc pas question d'effectuer des mesures en milieu non pollué ni de doser les aérosols de nitrate d'ammonium dont la concentration dépasse rarement la ppb. De plus, la chimie des aérosols solides tels que le nitrate d'ammonium n'est pas représentée dans les modèles que nous utilisons pour simuler numériquement les mesures effectuées sur le terrain, contrairement aux autres composés que nous voulons doser. De ce fait, nous nous limiterons à mesurer les espèces suivantes : NO, NO<sub>2</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub> et HNO<sub>2</sub>. Pour se faire, nous utiliserons les deux analyseurs à chimiluminescence décrits précédemment, c'est à dire le LMA-3 et l'AC30M modifié. Voici donc le principe de fonctionnement de notre système : il est représenté sur la figure 19.

Il se compose de cinq voies dont les deux premières font entrer en jeu le LMA-3. Sur la voie 1, l'air arrive directement dans l'analyseur en passant par le piège à ozone décrit dans le deuxième chapitre. Sur la voie 2, l'air passe au préalable sur un piège ne laissant passer que le PAN (piège décrit dans le deuxième chapitre). Ainsi, le LMA-3 mesure sur la première voie un signal de chimiluminescence correspondant à la somme : NO<sub>2</sub> + xPAN (x étant le coefficient de réponse au PAN de l'analyseur, coefficient que nous avons déterminé). Le LMA-3 mesure sur la voie 2 un signal égal à la concentration de PAN dans l'atmosphère multipliée par un coefficient y qui est le pourcentage de PAN traversant le piège et détecté par l'analyseur. La valeur de ce coefficient déterminé dans le chapitre précédent est de 0,75.

La voie 3 est constituée par une arrivée directe de l'air à analyser dans la chambre de mesure de l'AC30M sans traverser le convertisseur : le signal mesuré correspond à la concentration en NO. La voie 4 est celle qui permet de mesurer la somme des polluants qui nous intéressent puisque l'air passe par le convertisseur thermocatalytique contenant du molybdène à 350°C. L'AC30M donne un signal égal à la somme : NO + NO<sub>2</sub> + PAN + HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>. Ces différentes espèces sont toutes converties à 100% en NO pour une température de 350°C sauf HNO<sub>3</sub> dont le facteur de conversion devra être déterminé avec précision. Un filtre placé à l'entrée de l'analyseur retient les aérosols solides tels que le nitrate d'ammonium qui n'interfère donc pas avec les mesures des autres oxydes d'azote. La dernière voie est identique à la précédente mis à part que l'air à analyser traverse un dénudeur annulaire dont les parois sont recouvertes de NaCl qui retient spécifiquement l'acide nitrique. Cette propriété permet à l'AC30M de donner un signal correspondant à la somme : NO + NO<sub>2</sub> + PAN + HNO<sub>2</sub> .

Figure 19 : Schéma du système de détection automatisé



En fin de compte, ces cinq voies fournissent un système de cinq équations ayant autant d'inconnues (les concentrations des cinq composés qui nous préoccupent) qui permettent de calculer facilement ces concentrations.

#### **4.2 - LE MODULE PILOTE**

Une fois ces cinq voies définies, la conception d'un module pilote s'est avérée nécessaire. Il faut en effet pouvoir commander l'ouverture et la fermeture d'une série d'électrovannes dont le rôle est de laisser passer l'air que nous voulons analyser dans les différentes voies que nous venons de décrire. Ce module doit également être capable de recueillir les signaux analogiques des deux analyseurs que nous employons (le LMA-3 et l'AC30M) et de les transmettre à un micro-ordinateur qui servira à stocker les mesures puis à les traiter.

La réalisation pratique de ce module a été confiée à Christian BEGUE. Il a été conçu de façon à pouvoir commander un nombre d'électrovannes supérieur à celui dont nous avons besoin puisque notre système ne nécessite l'utilisation que de trois électrovannes trois voies (voir figure 19). Le module permet à l'utilisateur d'afficher l'heure et la date, le numéro de la voie en service ainsi que trois signaux (un issu du LMA-3 et deux issus de l'AC30M), ces signaux étant mis en mémoire par l'ordinateur. Un clavier permet de choisir un mode de fonctionnement automatique (les cinq voies étant mises en service l'une après l'autre) ou un mode manuel où l'on peut choisir de tester une seule voie et d'y rester.

Un programme informatique permet de modifier à volonté plusieurs paramètres dont le nombre de voies en service, l'ordre de passage de l'air dans les différentes voies, et pour chaque voie : la durée de sa mise en service, l'intervalle de temps séparant deux mesures et une période de temporisation pendant laquelle aucune mesure n'est prise en compte, ce dernier paramètre pouvant être utilisé quand on observe, sur deux voies en service successivement, une différence notable des signaux enregistrés. On élimine ainsi les problèmes dus aux temps de réponse des deux analyseurs. Dans ces conditions, nous pouvons effectuer une moyenne sur la durée d'un cycle en ne comptabilisant pas les mesures faites pendant la période où le signal évolue vers un "état de régime".

La figure 20 permettra d'être plus explicite puisqu'y est représentée une alternance de mesures effectuée sur la voie 1 et 2 par le LMA-3. DC1 et DC2 sont les durées de cycle sur les voies 1 et 2; IM1 et IM2, les intervalles entre deux mesures et TD1, TD2 les durées de temporisation sur ces deux voies. C'est l'expérience qui permettra d'ajuster au mieux ces paramètres.

#### **4.3 - PERSPECTIVES**

Les suites que nous voulons donner à ce travail concernent d'abord l'amélioration du facteur de réponse de l'AC30M modifié. Nous avons en effet la possibilité de faire dorer les parois de la nouvelle chambre de réaction. Toutefois, le fait de rendre plus réfléchissantes les parois de la cellule n'entraînera pas, d'après la littérature, un gain supérieur à 30% mais

présentera l'avantage de rendre les parois totalement inertes chimiquement, ce dont nous ne sommes pas certain à l'heure actuelle car certains auteurs font état de réactions entre l'ozone et les parois susceptibles d'interférer avec la chimiluminescence due à la réaction entre le monoxyde d'azote et l'ozone.

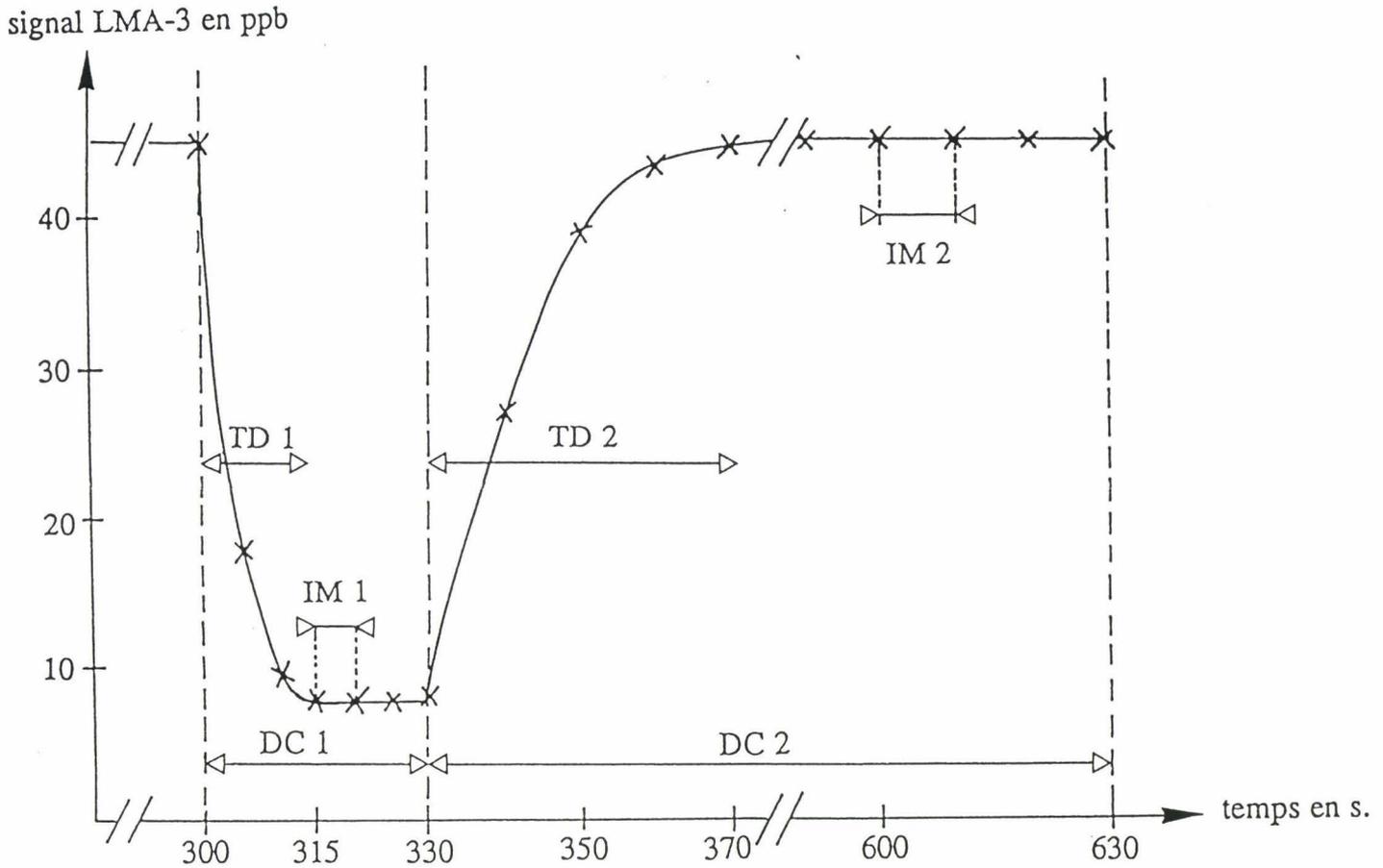


Figure 20 : Alternance de mesures sur les voies 1 et 2 (LMA-3)

En ce qui concerne les mesures sur le terrain, une campagne est prévue pour le mois de juin 1993 dans la région de Dunkerque en collaboration avec le CREID (Centre de Recherche sur l'Environnement Industriel Dunkerquois). Si cette campagne voit le jour, nous pourrions essayer notre système de dosage et effectuer une comparaison des mesures de PAN faites par le LMA-3 et celles effectuées par un chromatographe à capture d'électron (méthode décrite par F. Cazier).

Les mesures réalisées permettront alors la validation de notre modèle photochimique pour d'autres espèces que le PAN ou l'ozone et ceci avec des valeurs de  $\text{NO}_2$  plus proches des concentrations réelles car les interférences seront prises en compte.

\*\*\*\*\*  
**BIBLIOGRAPHIE DU TROISIEME CHAPITRE**  
\*\*\*\*\*

1 - BRAMAN R.S.; DE LA CANTERA M.A.: "Sublimation sources for nitrous acid and other nitrogen compounds in air."  
Anal. Chem., 58, 1533-1537, 1986.

2 - CARROL M.A.; Mc FARLAND M.; RIDLEY B.A.; ALBRITTON D.L.: "Ground-based nitric oxide measurements at Wallops Island, Virginia."  
J. of Geophys. Res., 90, 12853-12860, 1985.

3 - CAZIER F.: "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."  
Thèse LILLE 1, juin 1990.

4 - CITEPA: "Etudes documentaires" n° 100, mai 1991 (données provisoires)

5 - CLOUGH P.N.; THRUSH B.A.: "Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone."  
Trans. Faraday Soc., 63, 915-925, 1967.

6 - DECHAUX J.C.; CAZIER F.; VOLCKAERT F.; NOLLET V.: "Response of chemiluminescence NO<sub>x</sub> analysers to various atmospheric nitrogen compounds. Implications for the validity of world-wide measurements of NO<sub>2</sub>."  
Atmos. Envir., MS. 90-179, 1992a (sous presse).

7 - DECHAUX J.C.; CAZIER F.; VOLCKAERT F.; NOLLET V.: "Reponse des analyseurs de NO<sub>x</sub> à chimiluminescence à divers composés azotés atmosphériques- Implication pour la validité des mesures de NO<sub>2</sub>"  
Atmospheric Measurements, 9th World Clean Air Congress, IU-13B.04

8 - DELANY A.C.; DICKERSON R.R.; MELCHIOR F.L.; WARTBURG A.F.: "Modification of a commercial NO<sub>x</sub> detector for high sensitivity."  
Rev. Sci. Instrum., 53, 1899-1902, 1982.

9 - DICKERSON R.R.; DELANY A.C.; WARTBURG A.F.: "Further modification of a commercial NO<sub>x</sub> detector for high sensitivity."  
Rev. Sci. Instrum., 55, 1995-1998, 1984.

10 - DRUMMOND J.W.; VOLZ A.; EHHALT D.H.: "An optimised chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements."  
J. of Atmos. Chem., 2, 287-306, 1985.

11 - FONTIJN A.; SABADELL A.J.; RONCO J.: "Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone. Implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants."

Anal. Chem., 42, 575-579, 1970.

12 - HELLAS G.; FLANZ M.; WARNECK P.: "Improved NO<sub>x</sub> monitor for measurements in tropospheric clean air regions."

Intern. J. Envir. Anal. Chem., 10, 155-166, 1981.

13 - MERCER T.T.; TILERY M.I.; CHAW H.Y.: "Operating characteristics of some compressed-air nebulizers."

Amer. Indus. Hyg. Assoc. J., 1968.

14 - SCARANO E.; CALCAGNO C.; CIGNOLI L.: "A reliable source of very small amounts of hydrogen chloride for analytical purposes."

Anal. Chim. Acta, 110, 95-106, 1979.

15 - SPICER C.W.; JOSEPH D.W.: "Chemiluminescence method for atmospheric monitoring of nitric acid and nitrogen oxides."

Anal. Chem., 50, 1400-1405, 1978.

16 - STEDMAN D.H.; DABY E.E.; STUHL F.; NIKI H.: "Analysis of ozone and nitric oxide by a chemiluminescent method in laboratory and atmospheric studies of photochemical smog."

J. of the Air Pollut. Cont. Assoc., 22, 260-263, 1972.

17 - STEFFENSON D.M.; STEDMAN D.H.: "Optimization of the operating parameters of chemiluminescent nitric oxide detectors."

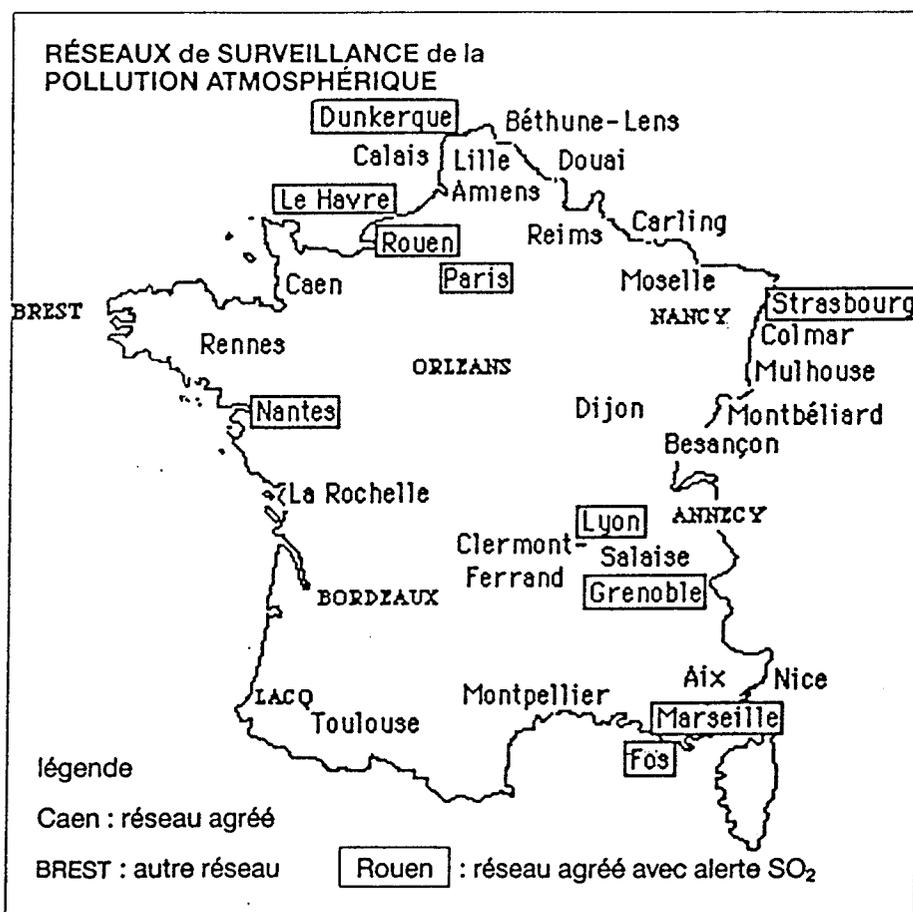
Anal. Chem., 46, 1704-1708, 1974.

18 - STEVENS R.K.; HODGESON J.A.: "Applications of chemiluminescent reactions to the measurement of air pollutants."

Anal. Chem., 45, 443A-449A, 1973.

# LE DISPOSITIF DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR EN FRANCE

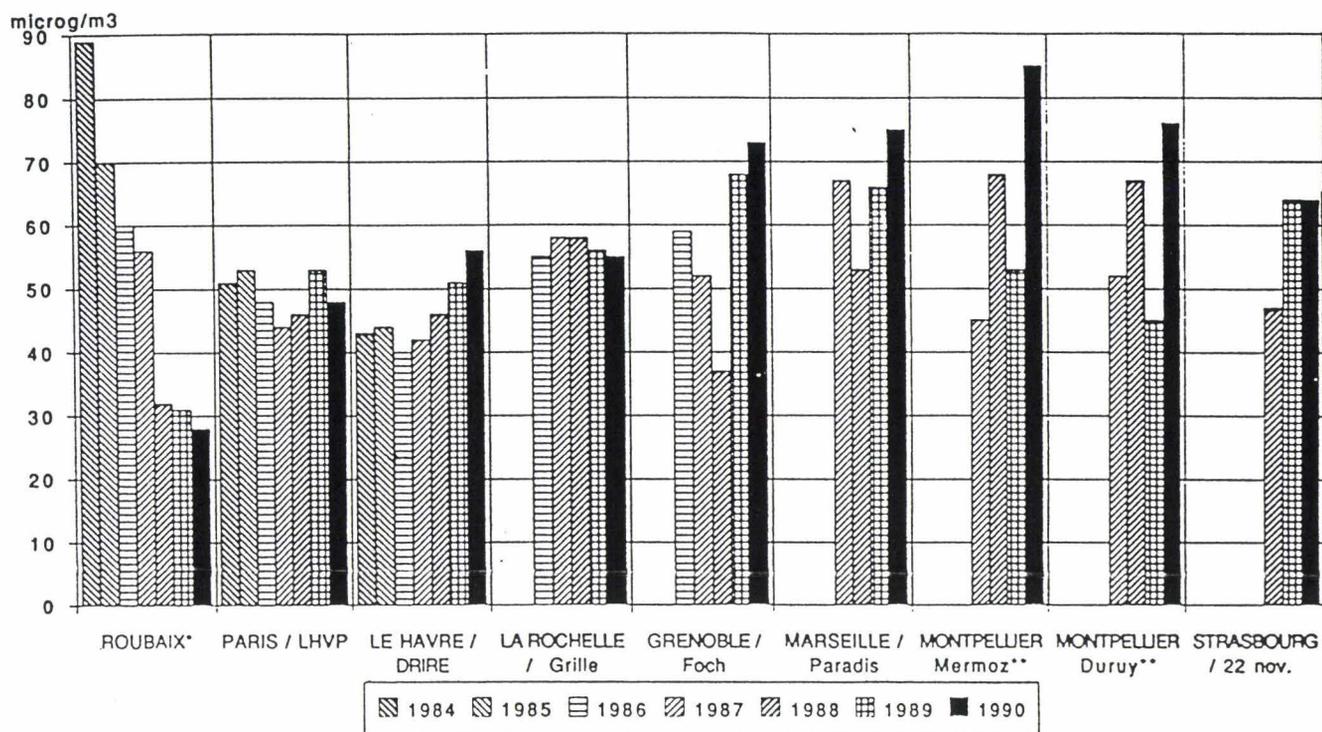
au 30/6/91



- 27 réseaux de mesure.
- 1940 analyseurs et prélèveurs SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, particules, principalement.
- 1420 sites de mesure.
- 11 réseaux préviennent les épisodes de forte pollution grâce à des procédures préventives d'alerte.

Les concentrations de polluants dans l'air sont surveillées 24 heures sur 24 par des stations de mesure situées dans les principales agglomérations du territoire. Des associations regroupant des représentants de l'Etat, des collectivités locales et des industriels gèrent ces réseaux de mesure. Des réseaux complémentaires sont gérés par des laboratoires.

Le ministère de l'environnement anime ce dispositif au niveau national et l'agence pour la qualité de l'air en assure la coordination technique.



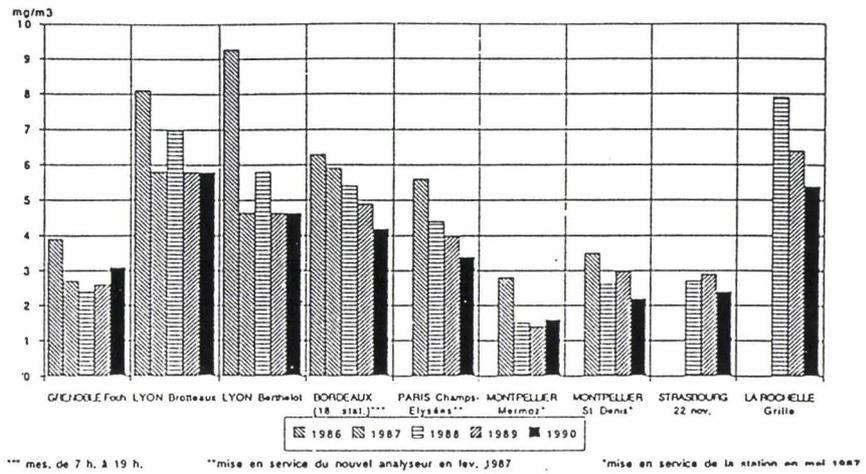
\* changement de plan de circulation en 87/88

\*\*mise en service de la station en mai 1987

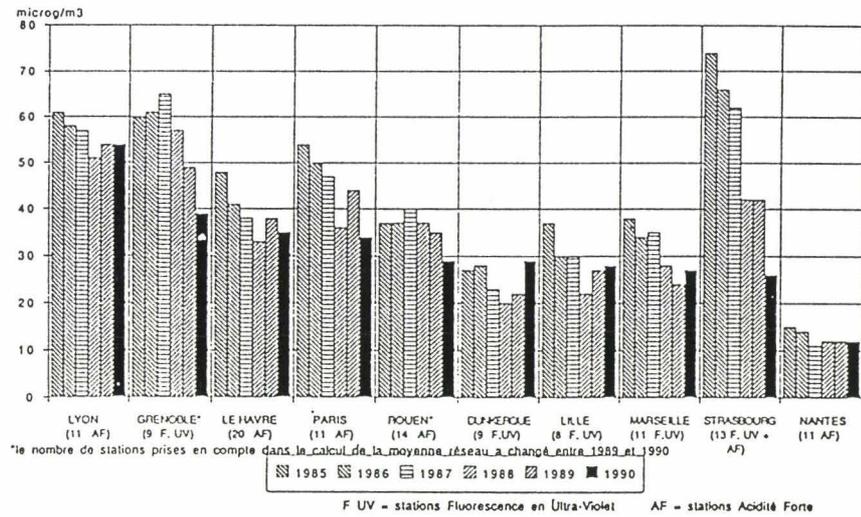
## DIOXYDE D'AZOTE (NO<sub>2</sub>) évolution des concentrations (moyennes annuelles) en stations de centre ville

La comparaison de données d'un site à l'autre, source d'erreurs d'interprétation, ne peut être effectuée sans précaution, a fortiori lorsqu'il s'agit de stations exposées aux polluants d'origine automobile.

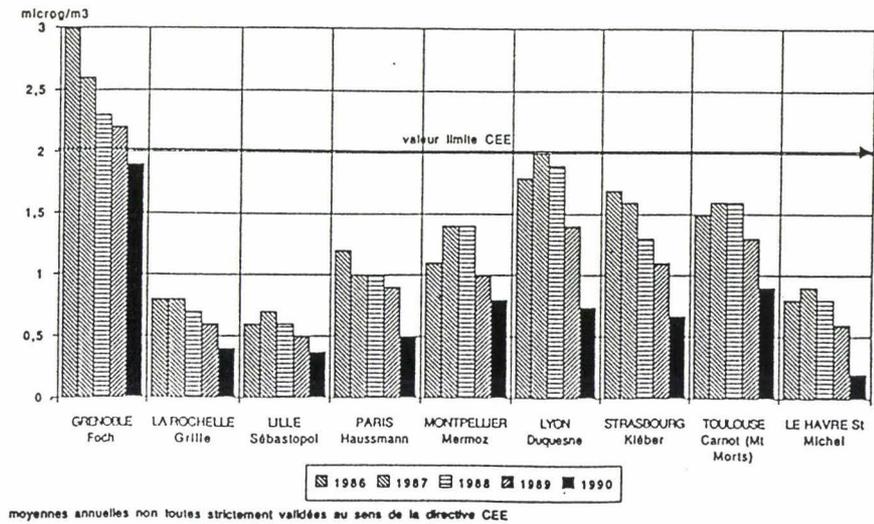
**MONOXYDE DE CARBONE (CO) : évolution des concentrations (moyennes annuelles) en stations de centre-ville**



**DIOXYDE DE SOUFRE (SO<sub>2</sub>) : évolution des concentrations (moyenne annuelle par réseau)**



**PLOMB : évolution des concentrations (moyennes annuelles) en stations de centre-ville**



## **CHAPITRE IV**

**CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
MODELISATION DU COMPORTEMENT  
PHYSICOCHIMIQUE DES POLLUANTS  
SECONDAIRES DE LA TROPOSPHERE.  
NOTION D'ISOPLETHS GENERALISES ET  
APPLICATION A LA STRATEGIE DE CONTROLE  
DES OXYDANTS PHOTOCHEMIQUES.**

# **1 - DESCRIPTION DU MODELE**

## **1.1 - GENERALITES**

La chimie atmosphérique constitue un problème complexe pour qui désire s'y intéresser : des centaines d'espèces chimiques, radicalaires ou non, réagissant entre elles, et en interaction avec divers paramètres physiques et météorologiques, doivent être prises en compte. Les chambres de simulation ont permis une première approche de cette chimie, épaulées par la suite grâce à la mise au point de modèles mathématiques reproduisant les divers facteurs atmosphériques (facteurs physiques, chimiques et météorologiques). L'objectif commun aux chambres de simulation et aux modèles est l'établissement des relations existantes entre la présence de précurseurs dans l'atmosphère (oxydes d'azote et hydrocarbures) et la formation d'oxydants photochimiques, le plus connu de tous étant l'ozone.

C'est ainsi qu'ont été développés des modèles prédisant les concentrations ambiantes de polluants à partir de la connaissance des émissions de précurseurs (nature chimique, concentration, situation des sources, variation spatiales et temporelles), de la chimie (cinétique thermique et photolytique des mécanismes convertissant les polluants primaires en polluants secondaires), de la météorologie ainsi que de la topographie. Les modèles tiennent de plus compte de nombreux paramètres tels que la température, la pression, l'humidité relative, la vitesse et la direction du vent, la stabilité atmosphérique, la hauteur de mélange, l'altitude, la couverture nuageuse, etc...

Mc RAY (1982) a résumé les relations complexes liant tous ces éléments (voir figure 1).

Dans l'approche mathématique et informatique de la modélisation, il est utile d'optimiser le modèle par des modes de simplification dans la mise en équation des processus chimiques, physiques et météorologiques, essentiellement dans une optique d'économie de temps et de coût de calcul. De plus, la formulation d'un modèle se doit de pouvoir satisfaire à une ou plusieurs de ces applications :

- Etude de sensibilité
- Simulation d'épisode de pollution
- Etude du transport des polluants, des processus physiques, chimiques et météorologique
- Intercomparaison des prédictions des différents mécanisme chimiques
- Mise au point de stratégie de contrôle de réductions des émissions de polluants primaires, qui est le but ultime du travail, quand sont bien établies les relations liant les polluants primaires aux polluants secondaires qui sont les plus critiques.

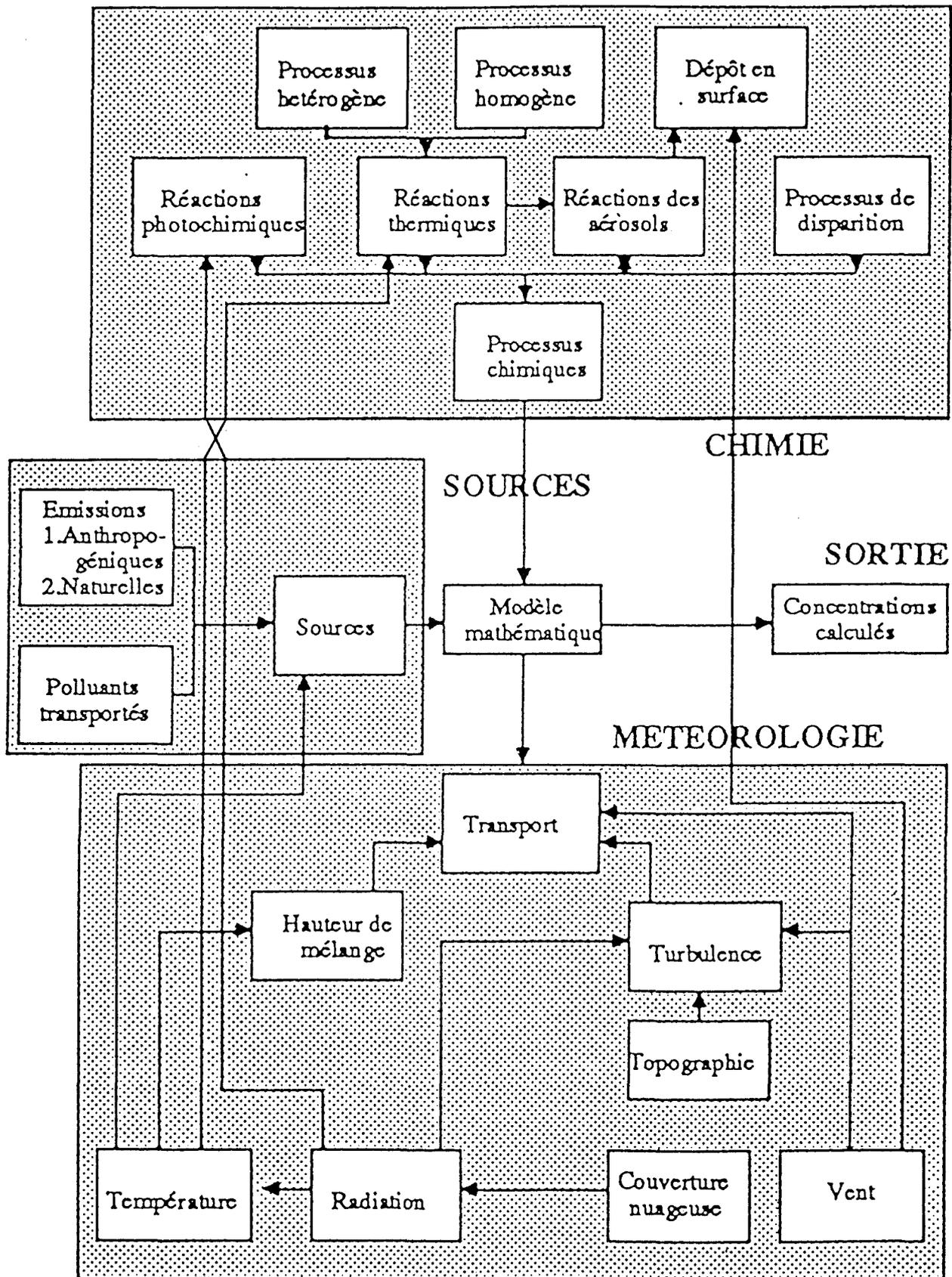


Figure 1 : les éléments d'un modèle de boîte typique

## 1.2 - LE MODELE

Le modèle utilisé par notre équipe nous a été fourni dans sa version de base par l'agence américaine de protection de l'environnement (U.S. EPA). La première version dénommée OZIPP (Ozone Isopleths Plotting Package) a été conçue en 1978 par WHITTEN et HOGO (1978).

Depuis, un certain nombre de modifications ont été réalisées sous la houlette d'un membre de notre équipe de recherche (thèse de NOLLET V., 1992). Ces modifications ont permis d'améliorer la représentativité du modèle et d'augmenter sa compatibilité à d'autres systèmes informatiques. La version réactualisée tourne sur un ordinateur Cyber 962-32 pourvu d'un système d'exploitation NOS-VE au Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Informatique de Lille (CITI).

Notre modèle est de type lagrangien: ce genre de modèle utilise un système de coordonnées (servant à repérer la masse d'air nous intéressant) qui se déplace suivant les champs de vents de surface (voir figure 2). Il s'agit donc d'étudier l'évolution spatiotemporelle d'une parcelle d'atmosphère choisie. Le modèle lagrangien s'adapte bien aux problèmes de pollution locale ou régionale, permettant ainsi le suivi de panaches urbains ou industriels.

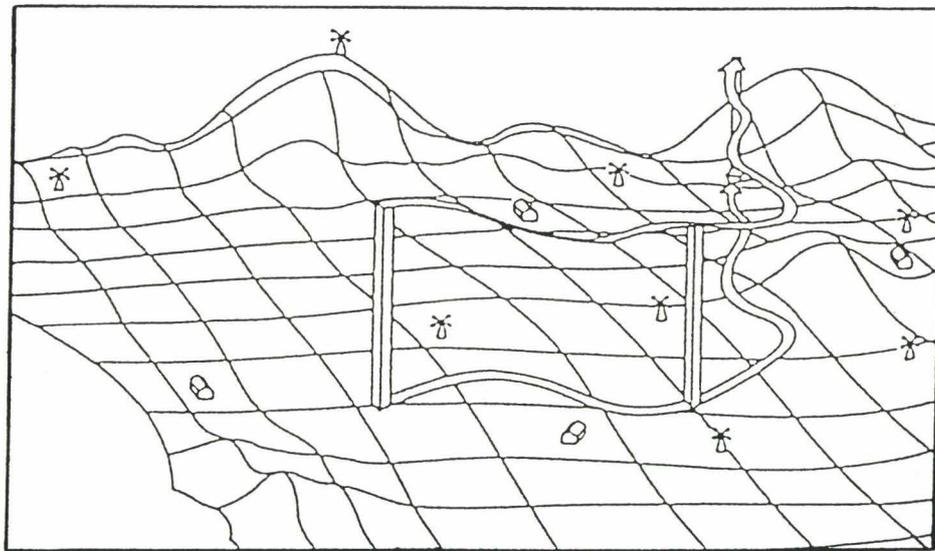


Figure 2 : schéma d'un modèle lagrangien type

Le modèle reconstitue l'évolution d'une colonne d'air contenant initialement des hydrocarbures non méthaniques (HCNM), des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), de l'ozone ainsi que d'autres espèces, cette colonne étant soumise lors de son déplacement au flux ultra-violet solaire.

La hauteur et le diamètre de la colonne sont choisis de telle façon que les concentrations à l'intérieur et juste à l'extérieur de la colonne soient similaires (de façon à ce que l'échange horizontal de l'air à l'extérieur de la colonne puisse être ignoré et que l'échange horizontal aux limites de la colonne soit faible comparé au volume d'air de la colonne). Cette approximation s'est révélée valable mais une prise au compte plus détaillée de ces phénomènes va être entreprise dans notre équipe.

Lors du déplacement de la colonne, la couche de mélange (c'est à dire la hauteur de la colonne) augmente et entraîne la dilution des polluants de la colonne ainsi que l'entraînement de polluants se trouvant en altitude vers l'intérieur de la colonne.

### **1.3 - DONNEES D'ENTREE DU MODELE**

Le programme contient une base de données d'entrée par défaut que l'on doit généralement modifier lorsqu'on veut effectuer une simulation simple ou bâtir un diagramme isopleth (défini ultérieurement dans ce chapitre) en vue de l'élaboration d'une stratégie de contrôle. Ce rôle est tenu par un nombre conséquent de sous programmes optionnels incluant les options suivantes qui sont considérées sur une base horaire pour un jour ou plusieurs jours successifs :

- **TIME** : heures de début et fin de simulation
- **PLACE** : latitude, longitude, zone de temps et date
- **DILUTION** ou **MIXING** : variations de hauteur de mélange
- **TEMPERATURE** : variations de la température
- **EMISSION** : valeurs des émissions de COV et NO<sub>x</sub> le long de la trajectoire
- **DEPOSITION** : phénomène du dépôt sec
- **SPECIES** : concentrations initiales d'espèces particulières autres que O<sub>3</sub>, COV, NO<sub>2</sub>, etc...
- **TRANSPORT** et **CALCULATE** : concentrations en ozone, COV et NO<sub>x</sub> dans la masse d'air le matin
- **TRANSPORT** : concentrations en ozone, COV et/ou NO<sub>x</sub> dans l'air situé au-dessus de la colonne
- **REACTIVITY** : distribution de la concentration brute en hydrocarbures dans les diverses familles de réactivité, et fraction initiale d'oxydes d'azote représentée par le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>.

Si le choix de l'utilisateur se porte sur un mécanisme autre que le mécanisme par défaut, (mécanisme ancien que nous n'utilisons plus) il est nécessaire d'introduire d'autres

$C_i$  = concentration de la ième espèce chimique dans le volume réactionnel au temps  $t$   
 $C_i(0)$  = concentration initiale de la ième espèce dans le volume réactionnel au temps  $t = 0$   
 $C_{i\text{alof}}$  = concentration de la ième espèce au-dessus du volume réactionnel

$H = f(t)$  hauteur du mélange au temps  $t$

$\frac{dH}{dt} = f(t)$  vitesse d'élévation au temps  $t$

$K_d = \frac{1}{H} \frac{dH}{dt}$  vitesse de dilution au temps  $t$

$\frac{dC_i}{dt_{\text{dil}}} = K_d \cdot C_i$  diminution de la concentration de l'espèce  $i$  due à l'élévation de la hauteur

$\frac{dC_i}{dt_{\text{ert}}} = K_d \cdot C_{i\text{alof}}$  augmentation de la concentration de l'espèce due à l'entraînement de cette espèce dans le volume réactionnel au cours de l'élévation de la hauteur de mélange.

$E(i) = f(t)$  masse de l'espèce  $C_i$  émise par unité de temps au temps  $t$

$\frac{dC_i}{dt_{\text{émis}}} = \frac{E_i}{H}$  augmentation de l'espèce  $C_i$  due aux émissions dans le volume réactionnel au temps  $t$

$P_i = f(C_j, j = 1, n)$  apparition de l'espèce  $C_i$  due à la réaction chimique au temps  $t$

$L_i = f(C_j, j = 1, n)$  disparition de l'espèce  $C_i$  due à la réaction chimique au temps  $t$

$\frac{dC_i}{dt_{\text{chem}}} = P_i - L_i$  augmentation ou diminution de l'espèce  $C_i$  due aux réactions chimiques de toutes les espèces chimiques au temps  $t$

$$\frac{dC_i}{dt_{\text{total}}} = \frac{dC_i}{dt_{\text{dil}}} + \frac{dC_i}{dt_{\text{ert}}} + \frac{dC_i}{dt_{\text{émis}}} + \frac{dC_i}{dt_{\text{chem}}}$$

Solution :

$C_i = C_i(0) + \int_0^t \frac{dC_i}{dt_{\text{total}}}$  intégration numérique utilisée pour résoudre le système d'équations différentielles.

Figure 3 : présentation de la formulation mathématique du modèle LIDU

données d'entrée. Ce sont principalement des données concernant le nombre et la nature des réactions constituant le nouveau mécanisme ainsi que les constantes de vitesse et les énergies d'activation qui y sont assujeties. L'utilisateur doit aussi identifier toutes les réactions photolytiques et spécifier de quelle façon les constantes de vitesse de ces réactions doivent être déterminées au cours de la simulation.

De plus, sachant que les divers mécanismes chimiques existant actuellement ne diffèrent en général que par la méthode utilisée pour représenter le plus simplement possible le mélange complexe d'hydrocarbures présents dans l'atmosphère (plus de 400 composés détectés à l'état de trace), l'utilisateur doit déclarer toutes les espèces ou familles types d'hydrocarbures représentant le mélange et préciser le nombre de carbones qui leur est associé (option MECHANISM).

#### **1.4 - FORMULATION MATHEMATIQUE DU MODELE**

Celle-ci peut être résumée par un ensemble d'équations différentielles présentées dans le tableau de la figure 3. Plusieurs des termes de ces équations correspondent à la représentation de processus physiques tels que la dilution, l'entraînement des polluants situés en altitude, et les émissions de précurseurs. D'autres termes représentent les augmentations ou diminutions des concentrations des diverses espèces considérées par production ou consommation de ces espèces résultant de processus chimiques.

#### **1.5 - LES MECANISMES**

Les mécanismes chimiques qui comptent parfois plusieurs centaines de réactions sont nombreux et le but de ce chapitre n'est pas de les comparer entre-eux.

Nous présentons un de ceux-ci, le CBMX condensé (figure 4) afin que le lecteur puisse juger de la complexité de tels mécanismes pourtant condensés.



## **2 - MODELISATION DU COMPORTEMENT DU PEROXYDE D'HYDROGENE DANS L'ATMOSPHERE**

### **2.1 - PREAMBULE**

Les modèles conçus depuis deux décennies, visant à simuler la physico-chimie complexe de l'atmosphère, ont été et sont toujours développés afin de reproduire au plus près possible les variations du principal oxydant photochimique qu'est l'ozone.

Et ceci à juste titre d'ailleurs car l'ozone est le polluant secondaire qui focalise le plus l'attention d'une part parce qu'il est facilement mesurable et d'autre part parce que sa concentration parfois très importante (plusieurs centaines de ppb au cours d'épisodes de smog photochimique) témoigne bien de la qualité ou non de l'air d'une ville ou d'une région. Cette orientation était donc toute naturelle.

Ce n'est que depuis quelques années que les chercheurs se sont penchés avec plus d'attention sur les mécanismes expliquant la formation des pluies acides, phénomène prenant une importance croissante. Même si le terme de "pluie acide" date de 1853 (utilisé par un chimiste de Manchester), la prise de conscience un peu plus tardive (par rapport au problème du smog) du phénomène des pluies acides explique que les modèles spécifiquement élaborés pour modéliser ce problème soient de conception plus récente que les modèles utilisés pour simuler le comportement d'oxydants photochimiques classiques ( $O_3$ , PAN). Nous reviendrons plus loin sur les différences séparant ces modèles.

Parmi les espèces impliquées dans l'acidité accrue des précipitations, le peroxyde d'hydrogène tient une place prépondérante. Comme nous l'avions rappelé dans le premier chapitre,  $H_2O_2$  est maintenant unanimement reconnu pour être l'oxydant principal impliqué dans la transformation du  $SO_2$  en  $H_2SO_4$  (et donc en partie responsable de l'acidité des précipitations) dans les eaux de pluie. A pH plus élevé ( $>5$ ), c'est l'ozone qui devient l'oxydant principal. Le pH d'une eau de pluie normale est de 5,6 (et non pas 7, ceci étant dû à la dissolution du  $CO_2$  atmosphérique), on comprend mieux le rôle principal que tient  $H_2O_2$  dans la transformation du dioxyde de soufre.

La prise de conscience déjà ancienne des effets néfastes des émissions de  $SO_2$  a permis une réduction importante des niveaux de ce polluant primaire et on ne peut que s'en féliciter. La figure 5 montre une statistique récente des mesures de  $SO_2$  en France (bulletin information AQA, juin 1991).

Notre objectif est de vérifier si le modèle dont nous disposons, indissociable des différents mécanismes que l'on peut lui associer, est capable de reproduire correctement le comportement du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse dans l'atmosphère.

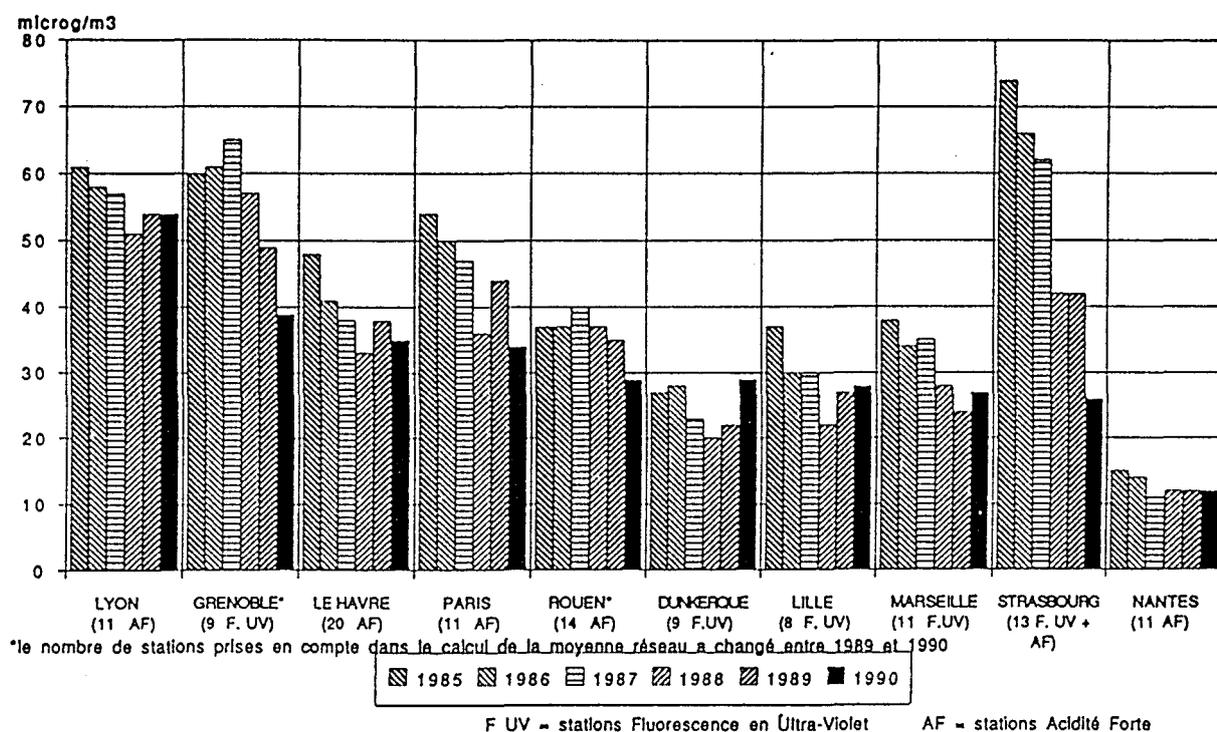


Figure 5 : évolution des concentrations de dioxyde de soufre de 1985 à 1990

Pour l'instant et à notre connaissance, il n'existe pas d'article traitant d'une comparaison entre des mesures d' $H_2O_2$  sur le terrain avec des simulations numériques issues d'un modèle lagrangien comme celui que nous utilisons.

Comme nous n'avons jusqu'à présent pas mesuré  $H_2O_2$  sur le terrain de façon extensive, il nous sera difficile d'effectuer des comparaisons. En revanche, nous pourrions juger l'allure générale du comportement d' $H_2O_2$  durant la journée, comparer les niveaux de concentrations calculés avec ceux relevés dans la littérature puis jouer sur les données d'entrée du modèle afin d'en observer les conséquences sur le peroxyde d'hydrogène.

## 2.2 - MISE AU POINT PRELIMINAIRE CONCERNANT LA MODELISATION DE $H_2O_2$

Avant toutes choses, il convient de rappeler nos objectifs. Notre but n'est pas de simuler le comportement du peroxyde d'hydrogène comme pourrait le réaliser un modèle adapté au problème des pluies acides. Nous connaissons les limitations de notre modèle mais tenons à savoir s'il est possible de prédire les concentrations de  $H_2O_2$  avec une précision acceptable. Nous voudrions également élucider l'impact qu'aurait sur les concentrations de  $H_2O_2$  une stratégie de réduction des émissions préconisée pour l'ozone.

Le premier mécanisme que nous avons utilisé est le CB 3 (KILLUS, 1983). Nous y avons ajouté les principales réactions impliquant la chimie atmosphérique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (qui ne s'y trouvaient pas, preuve que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'était pas en 1983 une des préoccupations des concepteurs de mécanismes). Ces réactions sont les suivantes :



En ce qui concerne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les mécanismes améliorés et étoffés qui suivront le CB3 inclueront ces trois réactions et seulement celles-là.

En revanche, les modèles prédisant la formation des nitrates et des sulfates prennent en compte deux mécanismes. SEIGNEUR (1984) a été le premier à présenter un modèle prenant en compte deux mécanismes détaillés: le premier en phase gazeuse (le CB3) auquel il ajoute quelques réactions dont celles citées ci-dessus et le second en phase liquide, décrit par SAXENA (1983), et contenant plusieurs réactions impliquant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (composé très soluble dans l'eau).

L'inconvénient pratique de ces modèles réside dans le fait que les temps de calcul sont plus longs et que les simulations couvrent des espaces de temps plus petits.

De plus, ils sont généralement utilisés pour simuler des situations diverses: présence de nuages, brouillard, pluie, situations qui ne correspondent pas à celles que nous rencontrons lors de nos campagnes de mesure et qui n'ont pas retenu notre attention.

Mis à part ce problème de modèle, ils nous faut supposer que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un polluant essentiellement secondaire. BENNER (1985) remarque que la combustion incomplète des fuels tels que le propane peut produire des oxydants dont H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il affirme donc que la proportion d'émissions directes par rapport à la production via des réactions secondaires dans l'atmosphère est inconnue, ce qui est vrai.

Toutefois, ce phénomène doit sans doute être ponctuel et donc négligeable à l'échelle régionale dans une première approche. En outre, la forte variation saisonnière des niveaux de peroxyde d'hydrogène montre clairement que l'irradiation solaire joue un rôle primordial dans la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fait qui prouve sans ambiguïté que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est avant tout un polluant secondaire.

Nous allons donc procéder à une étude de sensibilité (aux conditions initiales ou plus généralement aux données d'entrée) du peroxyde d'hydrogène.

### 2.3 - PREMIERE APPROCHE DE LA SIMULATION DU COMPORTEMENT DE $H_2O_2$

Les premières simulations visant à analyser le comportement du peroxyde d'hydrogène ont été effectuées avec le mécanisme CB3 pour la journée du 21 septembre 1986 à Strasbourg, date pour laquelle les résultats obtenus pour l'ozone et le PAN étaient satisfaisants. Les courbes auxquelles nous aurions pu nous attendre pour  $H_2O_2$  et dont nous donnons un exemple dans la figure 6 voient  $H_2O_2$  passer par un maximum dans l'après-midi puis décroître par la suite. Les mesures de  $H_2O_2$  de la figure 6 ont été obtenues au cours d'une intercomparaison de cinq techniques récentes (dont celle de Lazrus) par Kleindienst (1988a). On peut au passage noter la forte corrélation de  $H_2O_2$  avec le flux solaire.

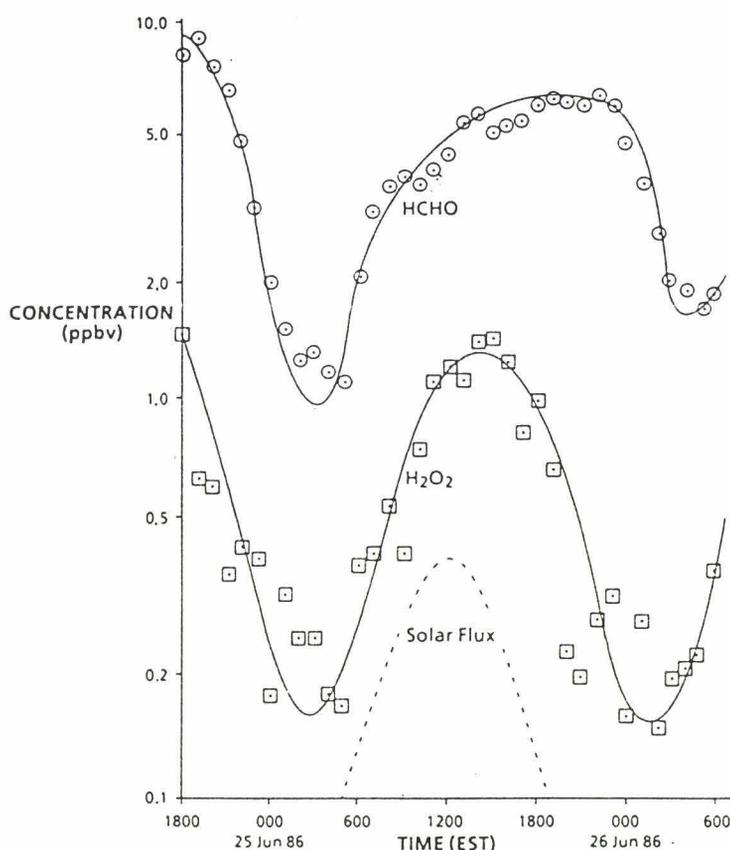


Figure 6 : résultats de l'intercomparaison de Kleindienst

La figure 7 est un listing du mécanisme CB3 et des données d'entrée de l'essai de référence. La courbe simulée de concentration de  $H_2O_2$  est notée  $H_2O_2$  REF sur la figure 8. On constate que  $H_2O_2$  croît continuellement jusqu'à 19 heures puis se stabilise. Quand on analyse les vitesses des réactions impliquant  $H_2O_2$ , on constate que ses deux seuls réactions de disparition sont :

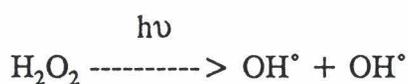


Figure 7 : listing du mécanisme du CB3 est données d'entrée pour l'essai de référence

MECH	85.	8.	7.	74.	76.	82.	APRC	64	2.0	FORM	CO	CO	1.0E+4		
1.	40.	41.	70.				PHEN	NO3		PHO	HNO3		1.4E+4		
84.							PHO	NO2		NPHN			2.0E+4		
PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	FORM	PHO	HO2		PHEN			5.0E+4		
1.	2.	2.	6.	2.	1.	1.	OPEN	O3		ALD2	X	APRC	4.0E+1		
NO2							OH	PHEN		HO2	APRC	FORM	3.0E+4		
0		1	0			.803		PAR							
O3	NO	2				4.44E+6				HO2	0.5	ACO3	1.236		
O3	NO2	3				2.66E+1		ALD2							
O3	NO2	4				4.74E-2		O.5	MEQ2						
O3	OH	5				1.38E+4		PHEN	OH	71	PHO		1.0E+4		
O3	HO2	6				1.0E+2	940.0	CRO2	NO	72	NO2	ALD2	HO2	1.2E+4	
NO2	OH	7				3.0E+0	580.0	ALD2	OH	73	ACO3			2.4E+4	
CO	OH	8				1.63E+4	-560.	HONO		74	OH	NO		0.1975	
NO	NO	9				4.0E+2		OH	NO	75	HONO			9.77E+3	
NO3	NO	10				1.52E-4	-530.	O3		76	O1D			1.189	
NO3	NO2	11				2.8E+4	-250.	O1D		77	O			4.44E+10	
NO3	NO2	12				0.59	1231.	O1D		78	OH	OH		6.8E+9	
NO3	NO2	13				1.849E+3	-256.	OH		79	HO2			8.8E+1	
N205		2.				0.038		OH		80	MEQ2			2.1E+1	
N205		15				2.757	10897.	NR		81	NR			1.0E+0	
HO2	NO	16				1.23E+4	-240.	O3		82	O			0.053	
HO2	HO2	17				1.5E+4		HO2	HO2	83	H2O2			4.542E+3	
PAR	X	18				1.0E+5		H2O2		84	OH			0.264	
PAR	OH	19				1.15E+3	560.0	OH	H2O2	85	HO2			2.45E+3	
OLE	O	20				2.7E+3	325.0	ZENI		5.					
OLE	OH	21				2.7E+3	325.0	40.		5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
OLE	OH	22				4.2E+4	-540.	4.63E-3		4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
OLE	O3	23				8.0E-3	1900.0	41.		3.70E-3	3.66E-3	3.56E-3	3.40E-3	3.14E-3	2.80E-3
OLE	O3	24				8.0E-3	1900.0	2.33E-3		1.74E-3	1.28E-3	1.78E-3			
ETH	O	25				6.0E+2	800.0	70.		5.89E-4	5.78E-4	5.50E-4	5.03E-4	4.36E-4	3.55E-4
ETH	O	26				6.0E+2	800.0	2.57E-4		1.59E-4	8.95E-5	8.26E-5			
ETH	OH	27				1.2E+4	-382.0	76.		4.61E-3	4.48E-3	4.13E-3	3.59E-3	2.87E-3	2.08E-3
ETH	O3	28				2.7E-3	2840.0	1.24E-4		5.43E-4	2.24E-4	1.24E-4			
ACO3	NC	29				1.65E+4	-250.	84.		5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
RBO2	NO	30				1.2E+4		4.63E-3		4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
RAO2	NO	31				1.2E+4		TITL							
MEQ2	NO	32				3.8E+3		Mecanisme CB3, essai pour le 21 Septembre 1986.							
	X							FLAC		43.35	53.25	21.5	1986.	9.	21.
MEQ2	NO	33				7.7E+3		Strasbourg (Stagnation)							
MEQ2	NO	34				5.0E+2		TIME		900.	2400.				
RBO2	O3	35				5.0E+0		MIXI		15.	170.	250.	345.	480.	720.
RAO2	O3	36				2.0E+1		710.		700.	726.	725.	550.	380.	180.
OH	FORM	37				5.0E+2		80.		80.	80.				
FORM	OH	38				7.0E+3		TRAN		0.011	.021	-7.			.112
FORM	OH	39				6.0E+3		0.39		0.5616	.0443	.0074	.086	.0567	.1386
FORM	OH	40				1.028		.1042							
FORM	OH	41	1.33			1.065		INIT		1.					
O.66	X							PAN		4.1E-4					
ACO3	NO2	42				9.0E+3		MASS		-15.	.73	.057	170.		
PAN	ACO3	43				2.22E-2	14000.0	4.176		7.567	12.0005	7.304	5.24	7.233	9.799
ACO3	HO2	44				9.6E+3		10.234		8.8	9.088	7.683	7.223	3.722	3.737
MEQ2	HO2	45				9.0E+3		2.212							
CRIG	NO	46				1.0E+4		4.064		6.9803	10.778	6.993	5.921	6.934	9.045
CRIG	NO2	47				1.0E+3		9.329		7.94	8.057	6.755	6.377	3.499	3.519
CRIG	FORM	48				3.0E+1		2.268							
MCRG	NO	49				1.0E+4		DEPO		15.	4.				
MCRG	NO2	50				1.0E+3		O3		.7	.76	.79	.8	.79	.76
MCRG	FORM	51				3.0E+1		.7		.64	.55	.47	.39	.33	.3
CRIG	FORM	52				6.7E+2		.3		.3					
CRIG	FORM	53				2.4E+2		PAN		.51	.55	.58	.6	.58	.55
CRIG	FORM	54				9.0E+1		.51		.46	.4	.35	.28	.23	.2
MCRG	FORM	55				1.5E+2		.2							
MCRG	FORM	56				3.4E+2		HNO3		3.25	3.36	3.46	3.5	3.46	3.36
MCRG	FORM	57				4.25E+2		3.25		3.11	2.96	2.83	2.74	2.66	2.6
MCRG	FORM	58				8.5E+1		2.6							
ARO	OH	59				8.0E+4		REAC		7.	.38				
ARO	OH	60				1.45E+4	600.0	.4674		.0415	.0158	.3467	.0416	.0858	.001
ARO	NO	61				4.0E+3	400.0	TEMP		15.	281.2	282.5	284.6	285.	287.8
OPEN	NO	62				6.0E+3		289.5		296.3	292.	290.	284.	284.	281.5
	X							281.		281.	281.	281.	281.	281.	281.5
APRC		63				1.0E+4		CALC		.73	.057	1.			

Ces deux réactions ont une vitesse faible. On le vérifie en réalisant une simulation dans laquelle ont été supprimées les deux réactions de disparition et où les données d'entrée n'ont pas été modifiées. Cet essai (figure 8) est noté H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TEST. On constate ainsi que ces deux réactions ont un effet mineur sur la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour confirmer cette observation, nous pouvons nous appuyer sur les vitesses de réaction données par le modèle pour chaque réaction et chaque heure de simulation. Au maximum de l'activité photolytique c'est à dire à 16 heures, la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est maximale et la vitesse de la réaction 84 est de 0,96 ppm.mn<sup>-1</sup>; celle de la réaction 85 est de 0,24 ppm.mn<sup>-1</sup> contre respectivement 10,2 et 3,5 ppm.mn<sup>-1</sup> pour les deux réactions de formations 17 et 83. On voit donc clairement que les deux seules réaction de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présentes dans le mécanisme ne peuvent expliquer la décroissance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'atmosphère en fin de journée.

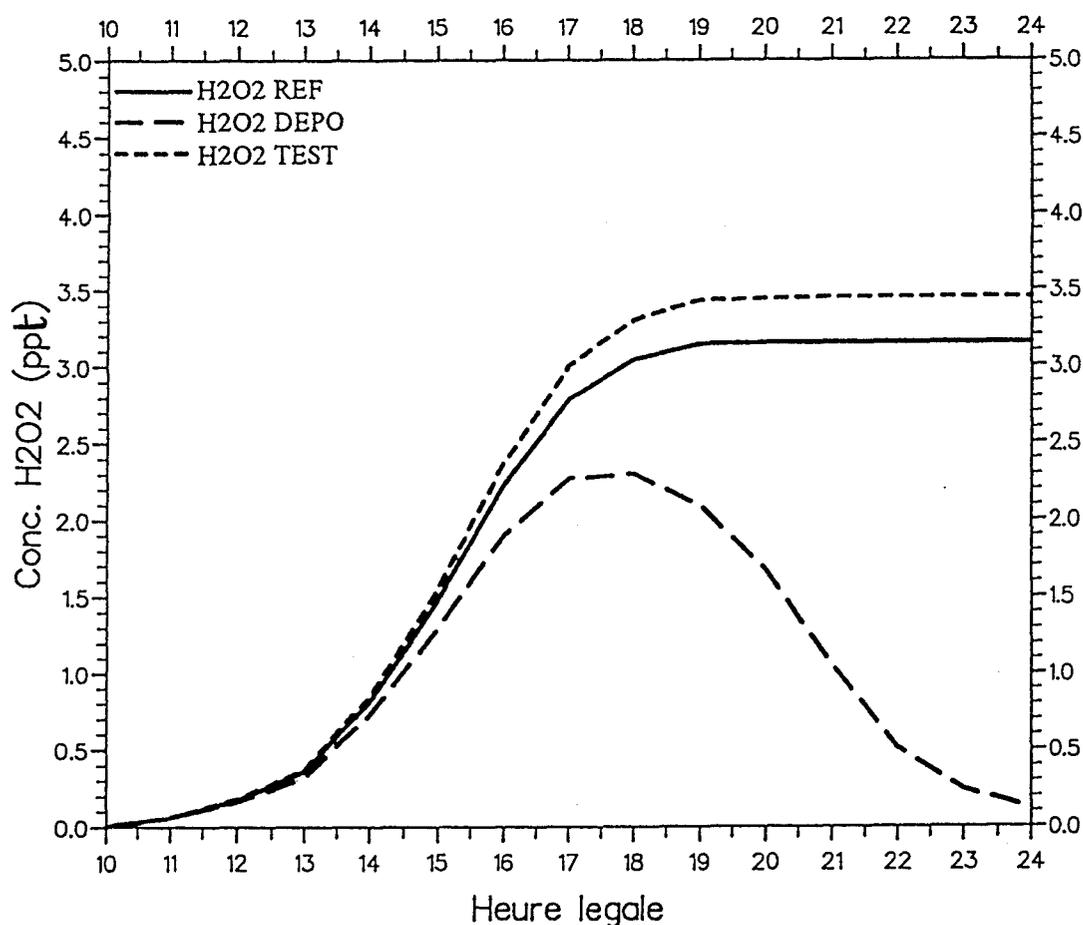


Figure 8 : Simulations du comportement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> le 21/09/86 avec le mécanisme CB3

Ce résultat est confirmé par PITTS (1986) qui attribue la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observée en cours de journée aux conséquences de mécanismes hétérogènes dans lesquels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est impliqué, et constate en outre que la réaction de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les radicaux OH<sup>•</sup> à une vitesse très faible.

L'utilisation de l'option DEPOSITION du modèle peut éventuellement répondre en partie à ce problème. Mais rappelons auparavant ce que Pitts et l'ensemble des scientifiques concernés entendent par mécanismes hétérogènes.

Les polluants sous forme gazeuse peuvent être dissous dans l'atmosphère dans les nuages, brouillards, pluies ou neiges. C'est particulièrement le cas pour  $H_2O_2$  qui est très soluble. Quand ces gouttes entrent en contact avec le sol (n'importe quel type de sol: terre, herbe, arbre, immeuble, etc...), on appelle ce phénomène dépôt humide. Ce processus doit donc être très important pour le peroxyde d'hydrogène. On peut le vérifier grâce aux profils verticaux de concentrations de  $H_2O_2$  en phase gazeuse: dans une couche nuageuse, cette concentration est quasiment nulle dans la partie gazeuse alors qu'au-dessus et en dessous elle est de l'ordre du ppb ou plus.

Cependant, les polluants aussi bien sous forme de gaz que de petites particules peuvent également être transportés au niveau du sol et être absorbés ou adsorbés par toute surface sans avoir été auparavant dissous dans les gouttelettes atmosphériques. Ce second phénomène est appelé dépôt sec. On peut noter que la surface peut être sèche ou humide, le terme de "dry deposition" (ou dépôt sec) se réfère uniquement au mécanisme de transport des polluants à la surface et non à la nature de la surface elle-même.

L'estimation de ce dépôt est extrêmement compliquée car beaucoup de facteurs entrent en jeu: facteurs météorologiques, solubilité des polluants dans la glace, la neige, la pluie et la variation avec le pH, la taille des gouttes, leur nombre doivent être considérés. Le dépôt sec est un mécanisme très important pour diminuer la quantité de polluants dans l'atmosphère en l'absence de précipitations.

Malheureusement, les données concernant le dépôt sec de  $H_2O_2$  font cruellement défaut. Seul WALCEK (1987) s'est penché sur ce problème et estime d'ailleurs que les concentrations de  $H_2O_2$  sont plus significativement réduites par les dépôts humides que par les dépôts secs. Il donne comme valeur de dépôt sec de 1,6 à 2,0  $cm.s^{-1}$ , le maximum étant observé pour l'ensoleillement le plus important. Le dépôt sec est donc caractérisé par le rapport  $F/[S]$ . F est le flux de l'espèce S vers la surface. [S] désigne la concentration de l'espèce S à une hauteur de référence h, fixée généralement à un mètre au-dessus de la surface du sol. La valeur du flux est exprimée en mole  $.cm^{-2}.s^{-1}$  et [S] en mole  $.cm^{-3}$ .

L'influence de l'option DEPOSITION est significative car son utilisation permet d'infléchir la concentration de  $H_2O_2$  en fin de journée (voir courbe  $H_2O_2$  DEPO de la figure 8). Toutefois, l'observation de Walcek semble à première vue justifiée car on n'observe pas de diminution brutale des concentrations de  $H_2O_2$  en fonction de l'heure de la journée.

Nous avons étudié d'autres facteurs pouvant jouer sur le comportement de  $H_2O_2$  mais ces simulations, tout comme celles de la figure 8 montrent que la concentration maximale de  $H_2O_2$  est de seulement quelques ppt. Si nous en restions là, notre travail ne serait pas crédible car des concentrations de l'ordre du ppt ne sont pas mesurables et l'on sait que les niveaux de peroxyde d'hydrogène dans l'atmosphère sont plutôt de l'ordre du ppb.

Il nous a donc semblé préférable d'effectuer une étude plus approfondie sur un cas réel où les résultats de la simulation donnaient un niveau de concentration de  $H_2O_2$  comparable à ce que l'on peut généralement mesurer dans la basse troposphère, c'est à dire de l'ordre du ppb.

Pour ce faire, nous avons demandé à Marcia C.Dodge qui travaille pour l'U.S. EPA à l'"Atmospheric Research and Exposure Assesment Laboratory" de nous faire parvenir les données d'entrée relatives à une longue campagne de mesure effectuée à Philadelphie (Pennsylvanie), suite à la lecture d'une publication (DODGE, 1989) où les niveaux calculés par simulation numérique de  $H_2O_2$  étaient de l'ordre du ppb. Le mécanisme utilisé par Dodge est le CB4 (qui est une version améliorée du CB3) développé par GERY (1988). Cette nouvelle version est identique au CB3 en ce qui concerne les réactions impliquant directement  $H_2O_2$ .

## 2.4 - ETUDE DES FACTEURS CONTROLANT LE COMPORTEMENT DE $H_2O_2$

Pour étudier le comportement de  $H_2O_2$ , nous avons fait varier les données d'entrée du modèle, observé les variations de concentrations calculées de  $H_2O_2$  par rapport à l'essai de référence et tenté d'interpréter les résultats en nous appuyant sur le mécanisme CB4 et sur les connaissances que nous possédons quant à la chimie de  $H_2O_2$ . En annexe 3 figure le mécanisme CB4 utilisé par Dodge ainsi que les données d'entrée correspondant à la simulation de référence.

### 2.4.1 - L'OPTION DEPOSITION

Dans cette option simulant le dépôt sec de  $H_2O_2$ , Dodge utilise les données tirées de la publication de Walcek (données identiques à celles que nous utilisons dans le CB3). La figure 9 représente la valeur du dépôt sec pour le peroxyde d'hydrogène en fonction de l'heure de la journée. Ce sont ces valeurs numériques (en  $cm.s^{-1}$ ) que l'on utilise dans l'option DEPOSITION (une valeur pour chaque heure de simulation) et que l'on retrouve dans les données de Dodge. Ces valeurs sont identiques à celles utilisées précédemment pour les simulations de la figure 8.

Pour constater les effets de cette option, nous avons effectué une étude de sensibilité limitée ici à trois simulations: la première où le dépôt sec est divisé par deux, la deuxième où le dépôt sec correspond aux valeurs de Walcek et une dernière où les valeurs de déposition sèche de  $H_2O_2$  ont été doublées, toutes autres données restant inchangées.

La figure 10 montre les courbes obtenues (notées DEPO x2 et DEPO /2) par rapport à la simulation de référence (notée REF). L'effet sur  $H_2O_2$  en fin de simulation est dans un cas de -13% (dépôt doublé) et dans l'autre de +17% (dépôt divisé par deux): résultats logiques, bien sûr, mais montrant quand même l'effet assez modeste de cette option sur  $H_2O_2$  si on le compare avec l'effet qu'occasionne les autres options du modèle.

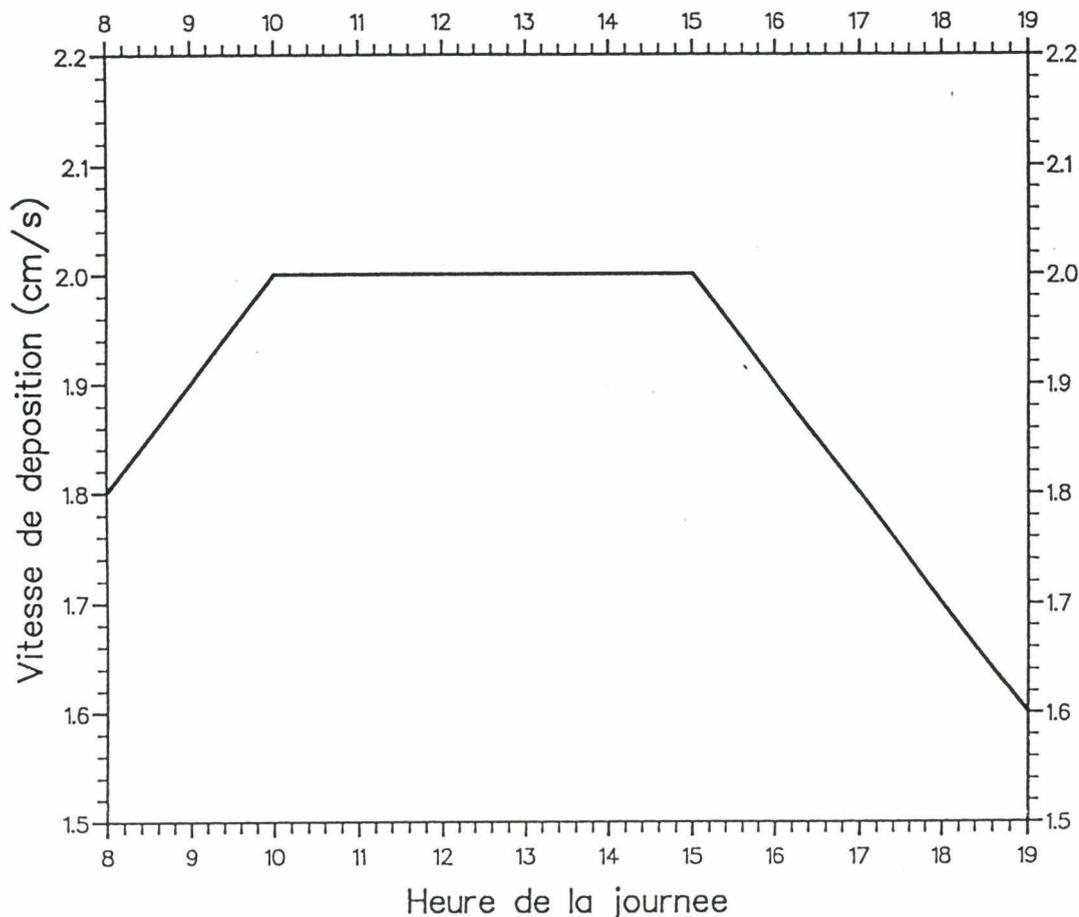


Figure 9 : valeur du dépôt sec pour  $H_2O_2$  en fonction de l'heure de la journée

#### 2.4.2 - L'OPTION DILUTION

Cette fois-ci, l'essai de référence est comparé avec deux essais dans lesquels la hauteur de mélange en fin de journée a été divisée par deux ou bien doublée.

Pour cela, il suffit de donner une valeur de hauteur de mélange (en mètres) pour la première heure de simulation et une autre valeur (soit doublée, soit divisée par deux par rapport à la valeur initiale de Dodge) qui fixe la hauteur maximale de mélange au cours de la journée. Par exemple:

DILU 300. 1300. 800. 1600.

Dans ce cas, à 8 heures, la hauteur de mélange est de 300 mètres et elle est de 1300 mètres à seize heures. Ensuite, elle reste fixée à 1300 mètres jusqu'à la fin de la simulation. Les deux courbes obtenues notées DILU x2 et DILU /2 apparaissent sur la figure 10. L'effet est cette fois-ci plus marqué: +38% pour une hauteur de mélange doublée et -45% si elle est diminuée de moitié.

Logiquement, une augmentation de la dilution devrait favoriser une baisse des concentrations alors que pour le peroxyde d'hydrogène, nous observons le phénomène inverse. L'explication de cet état de fait paradoxal est simple : quand on dilue d'avantage,

les concentrations des polluants diminuent (c'est le cas pour l'ozone et le PAN). La formation de  $H_2O_2$  étant corrélée à la concentration des radicaux peroxydés  $HO_2^\bullet$ , et la principale réaction de consommation de ces radicaux étant celle avec le monoxyde d'azote, il est logique,  $[NO]$  décroissant que  $[HO_2^\bullet]$  augmente, entraînant donc une formation accélérée de  $H_2O_2$ . Les valeurs horaires maximales du radical  $HO_2^\bullet$  sont pour les cas où la hauteur de mélange est divisée par deux et celui où elle est doublée, respectivement de 51 ppt et de 73,5 ppt, ce qui explique qu'une augmentation de la dilution entraîne une formation accrue de peroxyde d'hydrogène.

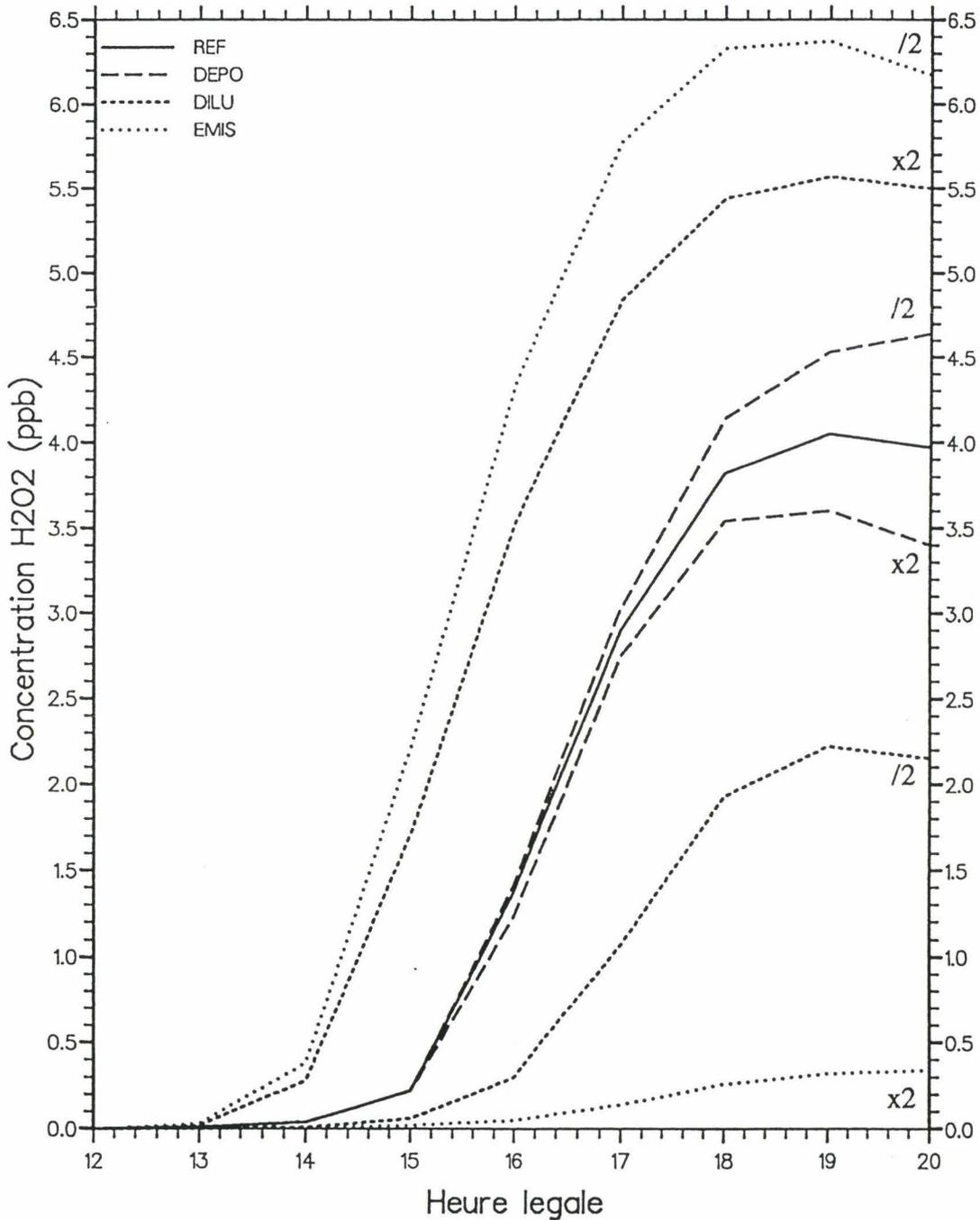


Figure 10 : simulations du comportement de  $H_2O_2$  à Philadelphie

### 2.4.3 - L'OPTION EMISSION

Il s'agit ici de doubler puis de diviser par deux les concentrations initiales de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{COV}$  dans la masse d'air. Les courbes obtenues pour le peroxyde d'hydrogène (figure 10), notées EMIS x2 et EMIS /2 montrent que cette option est cruciale puisque les variations atteignent -91% pour des émissions doublées et +56% dans l'autre cas.

Nous avons tracé sur la figure 11 les profils journaliers du radical  $\text{HO}_2^\circ$  calculés par simulation pour l'essai de référence et ceux dans lesquels des émissions ont été doublées (courbe EMIS x2) et divisées par deux (courbe EMIS /2). L'explication, au vu de ces courbes (montrant la corrélation entre le radical  $\text{HO}_2^\circ$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dont il conditionne la formation), est similaire à celle proposée pour l'option DILUTION. Des émissions plus faibles, entraînant une concentration plus faible de  $\text{NO}$ , ont pour conséquence une augmentation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Inversement, des émissions matinales accrues à la fois pour les hydrocarbures et les oxydes d'azote font augmenter  $\text{NO}$ , diminuer  $\text{HO}_2^\circ$  (courbe EMIS x2) et par conséquent  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

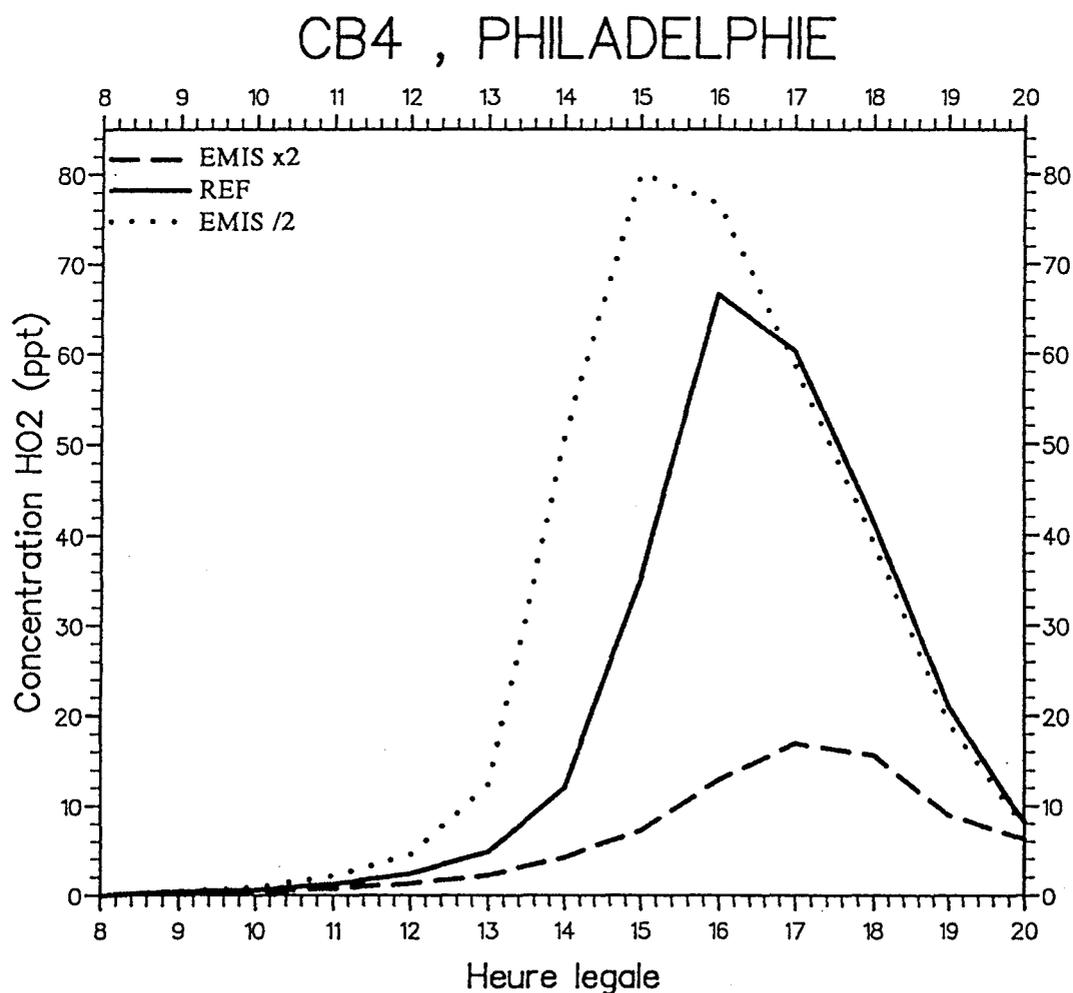


Figure 11 : profils calculés par simulation du radical  $\text{HO}_2^\circ$  pour les essais REF, EMIS x2 et EMIS /2

#### 2.4.4 - VARIATION DU RAPPORT R = HC / NO<sub>x</sub>

Dans l'essai précédent, ce rapport R était resté constant puisque la concentration des deux précurseurs que sont les hydrocarbures et les oxydes d'azote avait été multipliées puis divisées simultanément. Le but de cet essai est de suivre les variations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quand ce rapport R varie.

Les valeurs de l'essai de référence sont de 0,06 ppm pour NO<sub>x</sub> et 0,54 ppm pour les hydrocarbures. Nous allons donc faire varier R en jouant sur la concentration initiale de l'un ou l'autre des précurseurs et en laissant le deuxième constant. Le tableau de la figure 12 donne les concentrations maximales en ozone et en peroxyde d'hydrogène pour chacune des simulations réalisées :

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	HC	R	NO <sub>x</sub>	HC	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
11	138	0,03		18		1,08	195	16,6
9,4	156	0,04		13,5		0,81	192	11,4
7,1	169	0,05	0,54	10,8	0,06	0,65	185	7,4
4	175	0,06		9		0,54	175	4
0,04	128	0,08		6,75		0,4	129	0,16
0,002	82	0,10		5,4		0,32	84	0,009

Figure 12 : tableau des concentrations maximales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (rapport R variant)

Les concentrations de O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont exprimées en ppb, celles des précurseurs NO<sub>x</sub> et HC en ppm. Les observations découlant de ce tableau sont les suivantes :

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente quand NO<sub>x</sub> diminue (HC restant fixe)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente quand HC croît (NO<sub>x</sub> restant fixe)
- O<sub>3</sub> n'est pas corrélé à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon une loi de proportionnalité directe (en revanche, selon SAKUGAWA (1989) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> serait corrélé à l'intensité de l'irradiation solaire et l'ozone serait corrélé à la température).
- Pour R élevé, les concentrations simulées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne correspondent pas aux niveaux relevés dans la littérature dans des conditions comparables.

Ces valeurs excessives de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent être dues bien sûr dans un cas à la valeur élevée de HC (1,08 ppm) et dans l'autre à la valeur faible de NO<sub>x</sub> (0,03 ppm) mais une autre donnée d'entrée dont ne parle pas Dodge et qui va se révéler d'une importance capitale est la valeur de la concentration des oxydes d'azote au-dessus de la couche de mélange.

#### 2.4.5 - PRISE EN COMPTE DE "NO<sub>x</sub> ALOFT"

Dans les données d'entrée de Dodge pour la ville de Philadelphie, cette valeur est nulle.

La concentration de ces oxydes d'azote au-dessus de la couche de mélange a un effet important car quand la hauteur de mélange croît, ces oxydes d'azote entrent dans la masse d'air et contribuent à faire croître la concentration de NO. Il ne faut donc pas négliger cette donnée.

Avant de nous intéresser aux effets de la variation du rapport R quand  $\text{NO}_x$  aloft varie, nous avons voulu comparer la simulation de référence de Dodge à Philadelphie (dans laquelle  $\text{NO}_x$  aloft = 0) avec des simulations où  $\text{NO}_x$  aloft varie de 0 à 100 ppb, aucune autre donnée d'entrée ne changeant. La valeur de 100 ppb n'est pas irréaliste car pour la simulation du 21 septembre 1986 à Strasbourg, la concentration des oxydes d'azote au-dessus de la couche de mélange est de 112 ppb.

Les résultats furent surprenants. Pour une valeur de  $\text{NO}_x$  aloft de 100 ppb, le maximum de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenu par simulation est de  $0,23 \cdot 10^{-3}$  ppb. C'est à dire que si on voulait comparer cet essai avec l'essai de référence de Dodge, et que l'on prenne une échelle (en ordonnée) de 1 cm pour  $0,1 \cdot 10^{-3}$  ppb de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il faudrait une feuille de 400 mètres pour pouvoir représenter les deux essais! Plus sérieusement, la figure 13 montre les courbes correspondant aux profils simulés de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour des valeurs de  $\text{NO}_x$  aloft égales à 0, 5, 10 et 30 ppb (simulations numérotées de 1 à 4) ainsi que les profils simulés de NO pour les simulations 1 et 4 dans lesquelles  $\text{NO}_x$  aloft vaut respectivement 0 et 30 ppb. Dans un cas (simulation 4) on constate qu'il y a une concentration supérieure de NO due bien sûr à l'entrée par le haut de la masse d'air des oxydes d'azote (par le truchement du paramètre  $\text{NO}_x$  aloft).

Il va sans dire que ce paramètre devra être mesuré avec le plus d'exactitude possible si on veut prétendre simuler correctement les variations de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

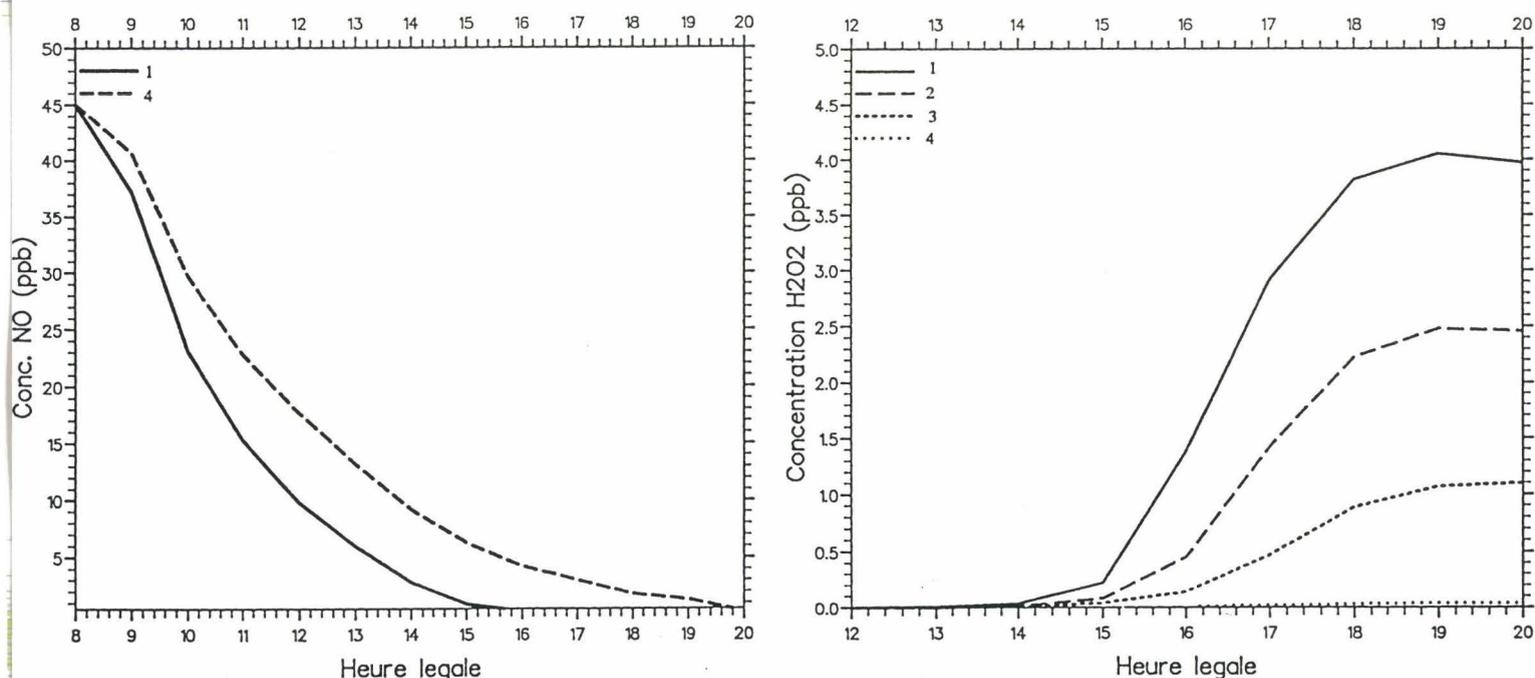


Figure 13 : influence du paramètre  $\text{NO}_x$  sur  $\text{H}_2\text{O}_2$  à Philadelphie

**2.4.6 - VARIATION CONJUGUEE DE NO<sub>x</sub> ALOFT ET DES EMISSIONS MATINALES DE NO<sub>x</sub>**

Le tableau de la figure 14 résume les résultats obtenus pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (concentrations maximales en ppb), ceci pour trois valeurs de R (en faisant varier uniquement NO<sub>x</sub>) et pour quatre valeurs de NO<sub>x</sub> aloft (de 0 à 30 ppb). Les valeurs des émissions de NO<sub>x</sub> et HC sont toujours exprimées en ppm.

NO <sub>x</sub> aloft	HC = 0,54 NO <sub>x</sub> = 0,08 R = 6,75		HC = 0,54 NO <sub>x</sub> = 0,06 R = 9		HC = 0,54 NO <sub>x</sub> = 0,04 R = 13,5	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
0	0,041	128	3,97	175	9,42	156
5	0,018	116	2,46	176	8,58	166
10	0,01	107	1,09	173	7,6	173
30	0,0016	80	0,018	123	2,13	186

Figure 14 : tableau des concentrations maximales calculées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> pour trois valeurs de R et NO<sub>x</sub> aloft variant

Ce tableau permet de confirmer l'importance du paramètre NO<sub>x</sub> aloft (valeur de la concentration en oxydes d'azote au-dessus de la couche de mélange) ainsi que de celui concernant la valeur initiale de la concentration matinale en oxydes d'azote. On remarque encore apparemment une absence totale de corrélation entre les deux oxydants photochimiques que sont l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

On retrouve également dans ce tableau (si on le lit horizontalement) l'augmentation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le rapport R.

Quoi qu'il en soit, les quelques simulations résumées dans ce tableau indiquent encore que tant au niveau des estimations des émissions d'oxydes d'azote qu'au niveau des mesures de NO<sub>x</sub> aloft, les données d'entrée doivent être d'une grande qualité, faute de quoi, les résultats de la modélisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seraient aux concentrations mesurées sur le terrain ce que la régularité d'un horaire de bus marseillais serait à celle d'une horloge atomique suisse.

**2.4.7 - INFLUENCE DU FORMALDEHYDE SUR LA FORMATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE**

Parmi les nombreuses réactions provoquant la formation de radicaux peroxydés HO<sub>2</sub><sup>°</sup>, la photolyse du formaldéhyde est très importante. Le modèle calculant la vitesse de chaque réaction à chaque heure de simulation, il est facile de le vérifier. CALVERT (1983) confirme d'ailleurs ce fait mais précise que la photolyse du formaldéhyde ne constitue la principale source de HO<sub>2</sub><sup>°</sup> qu'en atmosphère polluée (ce qui est le cas à Philadelphie).

Pour vérifier cela, nous avons la possibilité de jouer sur la concentration initiale du formaldéhyde à 8 heures du matin et ceci en modifiant le coefficient qui lui est attribué dans l'option REACTIVITY. La concentration initiale du formaldéhyde correspondant au coefficient donné par Dodge est de 11 ppb. Nous avons fixé arbitrairement ce coefficient de façon à obtenir une concentration initiale de  $\text{CH}_2\text{O}$  de 1,3 ppb puis avons comparé les profils de  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ , et  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenus par rapport à l'essai de référence (figures 15a et 15b). Cette valeur arbitraire de 1,3 ppb pour  $\text{CH}_2\text{O}$  n'est pas du tout irréaliste. On peut se reporter à la figure 6: Kleindienst a mesuré en même temps  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le formaldéhyde et la valeur matinale de  $\text{CH}_2\text{O}$  est de l'ordre du ppb. On constate alors, qu'effectivement,  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 20 heures passe de 3,97 à 1,25 ppb, et que cette diminution est liée à une formation moindre de radicaux  $\text{HO}_2^\circ$  (-50%). En outre, le profil de concentration du formaldéhyde paraît plus conforme aux mesures de cette espèce relevées dans la littérature. On peut se reporter pour cela à l'intercomparaison de KLEINDIENST (1988b) qui remarque une forte corrélation entre les concentrations de formaldéhyde mesurées dans l'atmosphère et l'irradiation solaire.

Il convient tout de même de soigner la qualité des données d'entrée concernant cette famille car son influence sur la concentration de peroxyde d'hydrogène est notable.

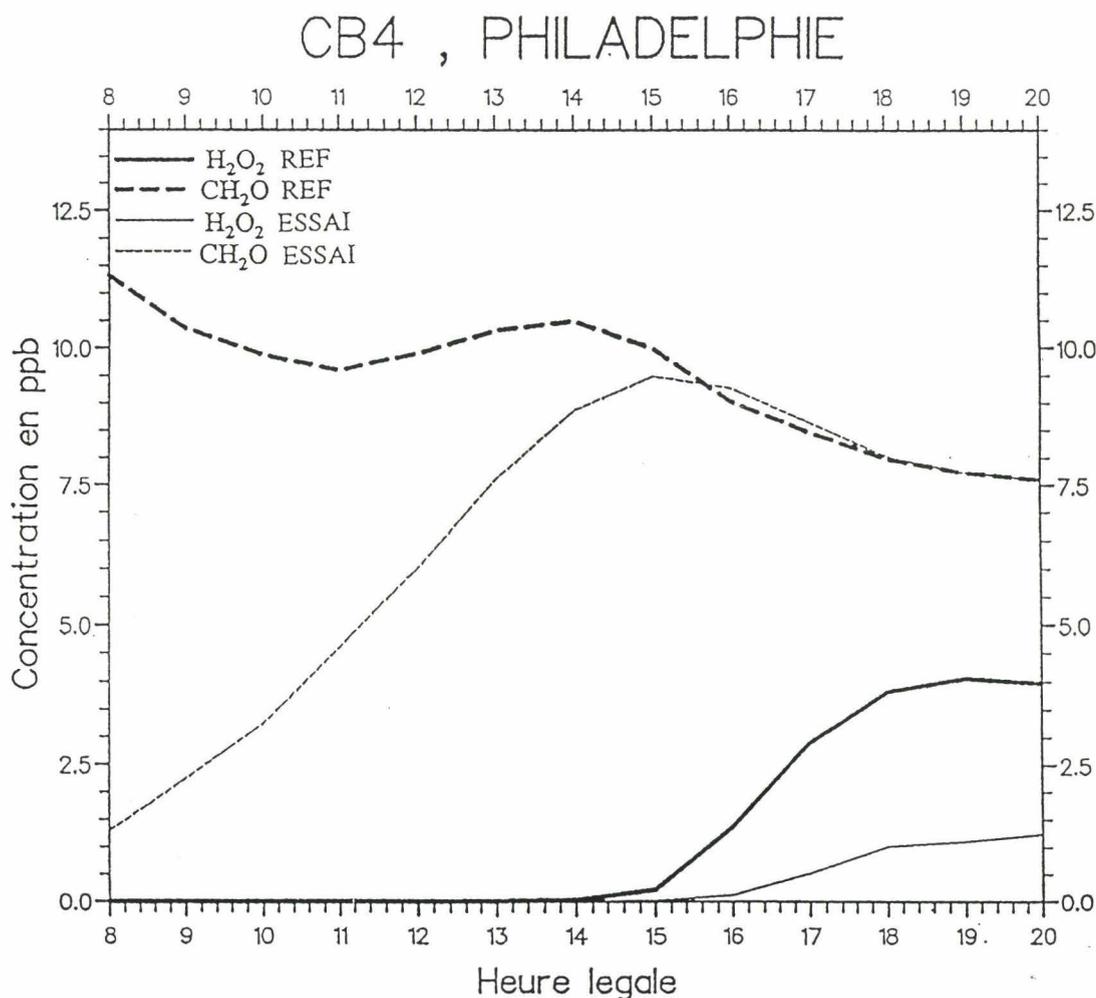


Figure 15a : courbes des profils de concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{CH}_2\text{O}$  pour l'essai de référence et celui où  $[\text{CH}_2\text{O}]$  initiale = 1,3 ppb

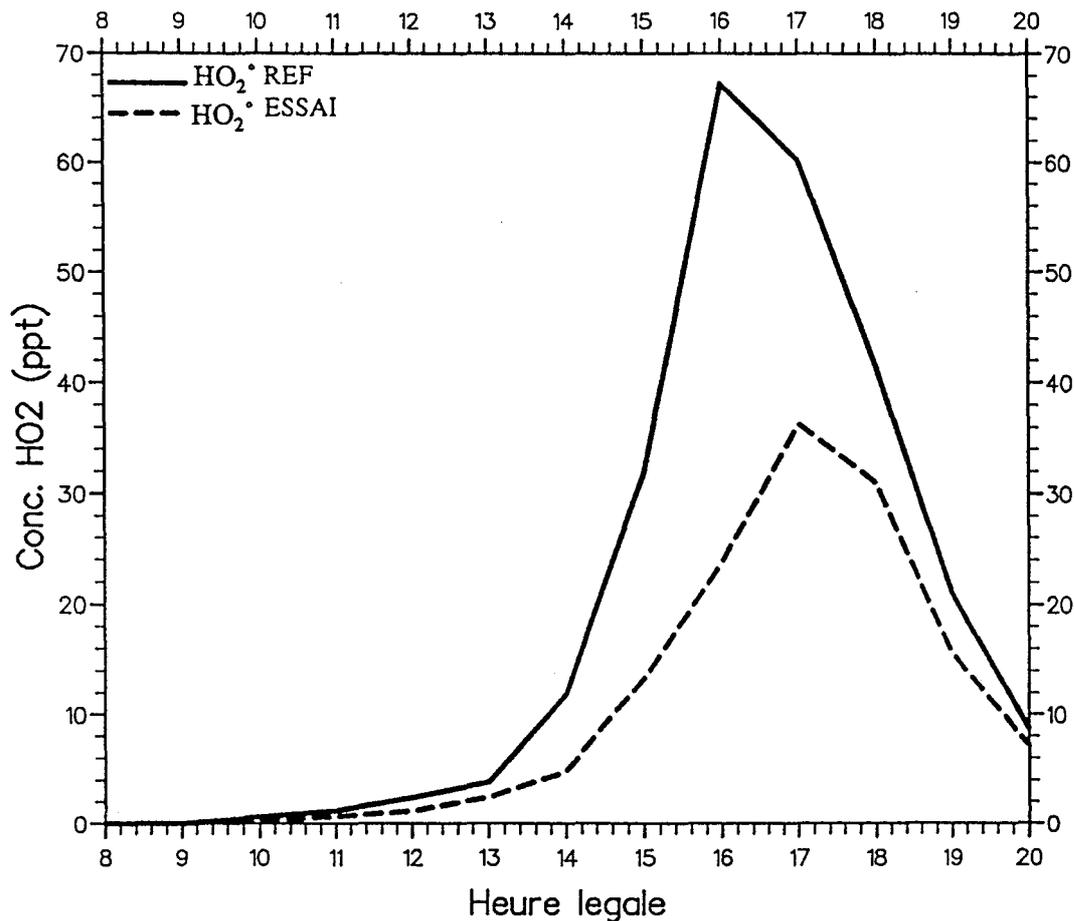


Figure 15b : courbes des profils de concentration de HO<sub>2</sub>° pour l'essai de référence et celui où [CH<sub>2</sub>O] initiale = 1,3 ppb

## 2.5 - CONCLUSION

La formation du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse est subordonnée à des processus physico-chimiques complexes impliquant données météorologiques (température, rayonnement UV solaire, taux d'humidité) et chimie des radicaux HO<sub>2</sub>° dans l'atmosphère. Il est très difficile de quantifier l'importance relative de chacun de ces facteurs mais nous avons montré qu'il était primordial de connaître avec précision les concentrations des oxydes d'azote (émissions matinales au niveau du sol et au dessus de la couche de mélange). En effet, les concentrations en radicaux HO<sub>2</sub>° (en pratique uniques responsables de la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dépendent presque exclusivement des niveaux de NO dans l'atmosphère. Une forte concentration de NO entraîne une consommation rapide de radicaux peroxydés. En revanche, quand les teneurs en NO diminuent, les radicaux HO<sub>2</sub>° peuvent se combiner entre-eux et former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La production de ces radicaux est liée en grande partie à la photolyse du formaldéhyde. C'est pourquoi un rayonnement UV solaire intense et une concentration accrue d'hydrocarbures favorisent la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une mesure fiable des hydrocarbures espèces par espèce est de ce fait nécessaire pour pouvoir prédire avec plus de justesse les niveaux de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

### 3 - CONSEQUENCES DES MESURES SUREVALUEES DU NO<sub>2</sub> EN MATIERE DE MODELISATION

Pour que la modélisation de l'évolution des concentrations des polluants secondaires (l'ozone en étant le principal) au cours d'une journée puisse être digne de confiance, la condition sine qua non est bien sûr la qualité des données d'entrée du modèle considéré.

Nous venons de voir, dans le cas du peroxyde d'hydrogène, les conséquences que pouvait avoir une mesure imprécise des oxydes d'azote tant au niveau des émissions au sol qu'au-dessus de la couche de mélange. Il nous est donc apparu raisonnable de penser que les mesures de NO<sub>2</sub> effectuées pour la plupart par des appareils utilisant un convertisseur thermocatalytique (et que nous savons être surestimées : voir pour cela la thèse de Fabrice CAZIER (1990)) pouvaient être la cause d'erreurs du même ordre en ce qui concerne la simulation numérique.

En effet, au cours des campagnes de mesures effectuées dans des régions connues pour être assez polluées (cas de Fos-Berre par exemple), le dioxyde d'azote a été mesuré par l'analyseur AC30M à chimiluminescence.

Les concentrations alors enregistrées correspondaient à une somme de concentrations de polluants azotés, appelée NO<sub>y</sub>. C'est cette valeur, utilisée dans le modèle pour fournir une concentration matinale de dioxyde d'azote, qui est en cause.

Nous avons donc réalisé une série de simulations nous permettant de comparer deux cas de figures. En premier lieu, la mesure des NO<sub>y</sub> est supposée correspondre à la vraie valeur de NO<sub>2</sub> (c'est ce qui avait été fait auparavant). Cette première simulation est alors comparée à une seconde pour laquelle la valeur mesurée NO<sub>y</sub> a été décomposée en une somme : NO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub> + PAN + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Cette décomposition est bien entendu une estimation assez grossière puisqu'aucun de ces polluants n'a été mesuré sur le terrain mais correspond tout de même à une répartition réaliste de la concentration de ces espèces en début de journée, déduite de la littérature et moyennée dans des conditions expérimentales de terrain assez variable mais néanmoins pas trop éloignées de celles contenues dans notre banque de données. Nous nous appuyons pour ce faire sur l'article d'ALTSHULLER (1983) et sur la revue de PITTS (1986). Les valeurs estimées sont les suivantes :

- [HNO<sub>3</sub>] = 3 ppb
- [HNO<sub>2</sub>] = 1 ppb
- [PAN] = 0,5 ppb
- [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 0,5 ppb

Le PAN a été mesuré lors de notre campagne dans les Vosges les 20 et 21 septembre 1986 (respectivement 0,6 et 0,41 ppb le matin).

les essais réalisés portent sur deux campagnes de mesures effectuées à Strasbourg et à Fos-Berre. Deux jours ont été sélectionnés par campagne (soit quatre au total), et les simulations ont été menées avec trois mécanismes chimiques différents.

Voici donc la seule modification différenciant deux simulations dont on compare les résultats :

- Strasbourg : 20/09/86

$$\begin{aligned} [\text{NO}_2] \text{ mesurée} &= 25,74 \text{ ppb} = [\text{NO}_2]_{\text{VRAI}} + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + \text{PAN} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ &= 20,64 + 3 + 1 + 0,6 + 0,5 \end{aligned}$$

La somme  $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + \text{PAN} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  représentant donc 24,7% du "NO<sub>2</sub>" mesuré le matin. Nous avons donc à comparer une simulation effectuée avec le NO<sub>2</sub> mesuré avec une autre simulation utilisant comme donnée d'entrée le NO<sub>2</sub> "vrai" que nous avons estimé.

- Strasbourg : 21/09/86

$$[\text{NO}_2] \text{ mesurée} = 22,8 \text{ ppb} = 17,89 \text{ ppb "réels"} + 4,91 \text{ ppb (autres oxydes d'azote représentant 27,4\% du total)}$$

- Fos-Berre : 17/09/87

$$[\text{NO}_2] \text{ mesurée} = 14,72 \text{ ppb} = 9,72 \text{ ppb "réels"} + 5 \text{ ppb (34\%)}$$

- Fos-Berre : 19/09/87

$$[\text{NO}_2] \text{ mesurée} = 18 \text{ ppb} = 13 \text{ ppb "réels"} + 5 \text{ ppb (28\%)}$$

On constate que la partie de la valeur mesurée de NO<sub>2</sub> qui en fait correspond aux autres oxydes d'azote représente un pourcentage d'un quart à un tiers du total, ce qui paraît "raisonnable", les guillemets étant dus au fait que de telles mesures sont excessivement rares dans la littérature, et qu'en outre ce pourcentage dépend à l'évidence des conditions météorologiques, de l'heure de la journée et de la zone de mesure. C'est donc avec précaution que les courbes des figures 16 à 19 sont à considérer. Elles montrent sans ambiguïté que l'effet d'une valeur de NO<sub>2</sub> surestimée de 30% n'est pas négligeable. On constate que les concentrations d'ozone et de PAN sont supérieures dans la simulation correspondant au NO<sub>2</sub> vrai par rapport au NO<sub>2</sub> mesuré de façon ordinaire, de 11% pour l'ozone (figure 16) et de 23% pour le PAN (figure 17). De même et cette fois pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, une augmentation maximale de 88% apparaît dans le cas du NO<sub>2</sub> vrai (figure 18). En revanche, la concentration d'acide nitrique (valeur initiale à 10 heures: 3 ppb) a un comportement inverse et reste inférieure d'environ 30% dans le cas du NO<sub>2</sub> vrai (figure 19).

Ces quatre courbes sont des simulations du même jour et montrent qu'une mesure plus précise du dioxyde d'azote ainsi qu'une mesure des autres oxydes d'azote s'avère nécessaire afin de pouvoir améliorer les données d'entrée d'un modèle de formation des oxydants photochimiques.

Ces résultats laissent également entendre que les résultats des simulations numériques utilisant comme donnée d'entrée une valeur de NO<sub>2</sub> mesurée par un appareil

commercial muni d'un convertisseur thermocatalytique (et c'est le cas pour la plus grande majorité d'entre-eux) sont entachés d'une erreur qui sans être aussi grande que celles montrées sur les figures 16 à 19 n'en est pas pour autant négligeable.

Nous avons effectué une moyenne des différences sur les concentrations maximales relevées pour O<sub>3</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 jours simulés avec 3 mécanismes, soit 12 simulations pour le NO<sub>2</sub> vrai et 12 pour le NO<sub>2</sub> mesuré). Les résultats n'ont bien sûr aucune valeur statistique (ce qui n'aurait pas de sens) mais sont sans doute assez proches de ce que l'on pourrait appeler une "erreur moyenne". Le tableau ci-dessous indique donc l'écart moyen en pourcentage pour chacune des cinq espèces que nous venons de citer.

Espèce	O <sub>3</sub>	PAN	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ecart (%)	4,3	5,3	11	45	73

Ce tableau permet de constater que la simulation du comportement du peroxyde d'hydrogène s'avère (comme nous l'avions montré auparavant) difficile du fait de son extrême sensibilité à toute donnée d'entrée concernant les oxydes d'azote.

Les écarts observés sont moins importants pour l'ozone et le PAN, état de fait rassurant car ces modèles ont été mis au point avant tout pour prédire le comportement des niveaux d'ozone. Toutefois, nonobstant l'écart assez faible observé pour l'ozone, les résultats obtenus justifient à l'avenir que soient effectuées des mesures plus précises de dioxyde d'azote dans l'atmosphère.

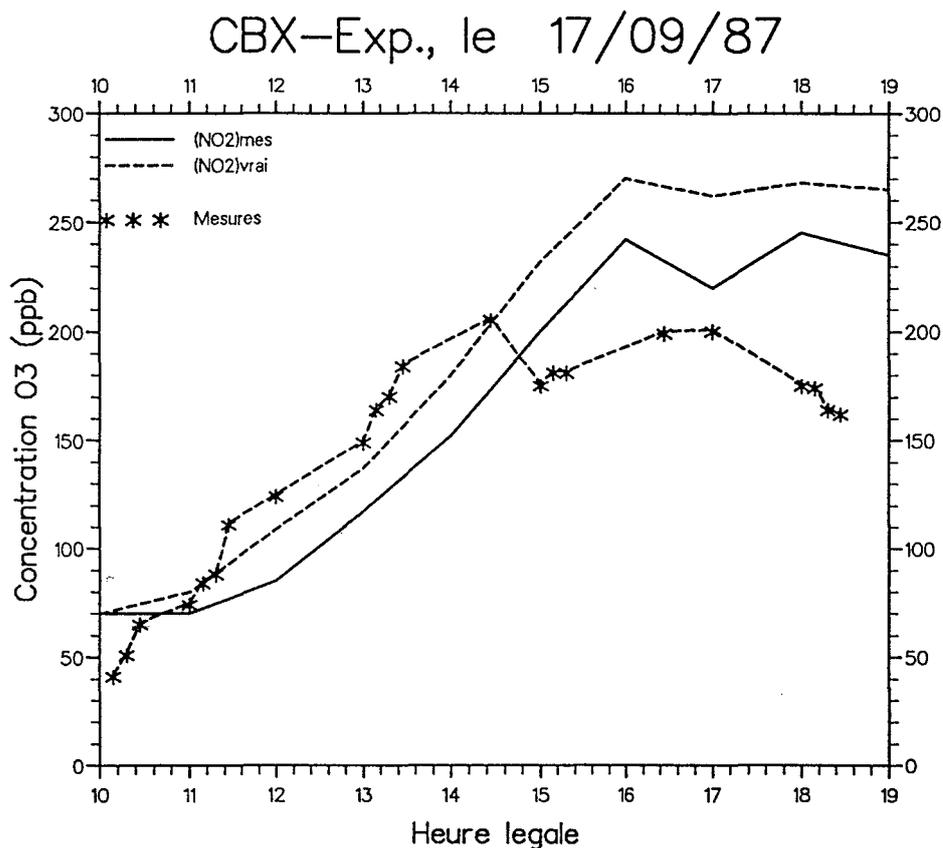


Figure 16 : impact de l'erreur de mesure de NO<sub>2</sub> sur les résultats de simulation pour O<sub>3</sub>

### CBX-Exp., le 17/09/87

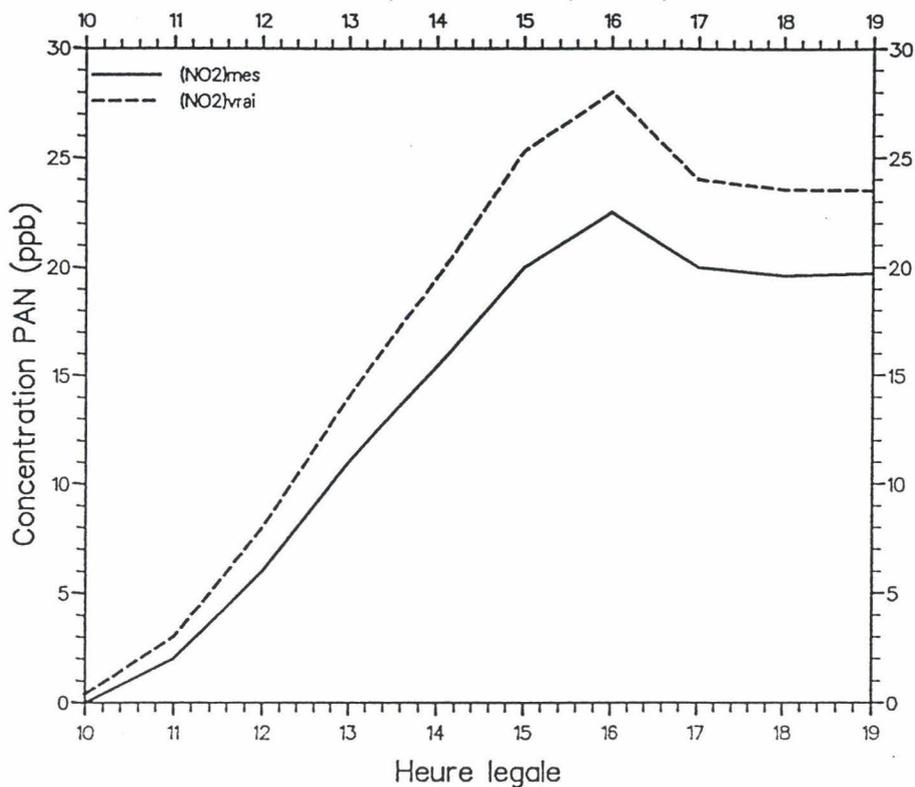


Figure 17 : impact de l'erreur de mesure de NO<sub>2</sub> sur les résultats de simulation pour le PAN

### CBX-Cond., le 17/09/87

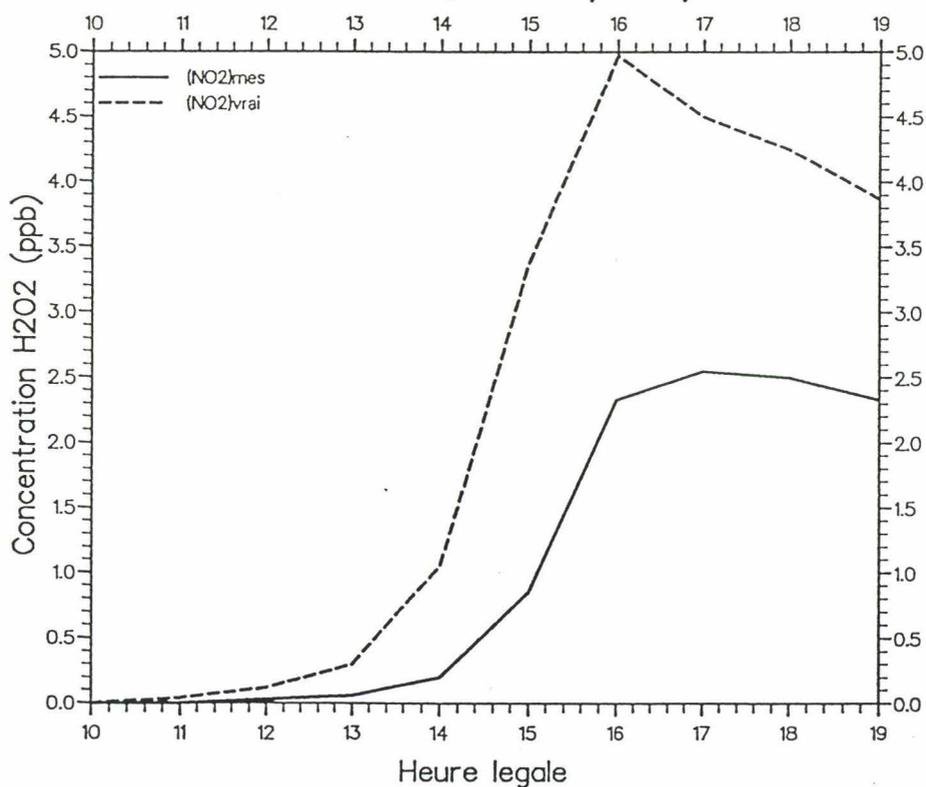


Figure 18: impact de l'erreur de mesure de NO<sub>2</sub> sur les résultats de simulation pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

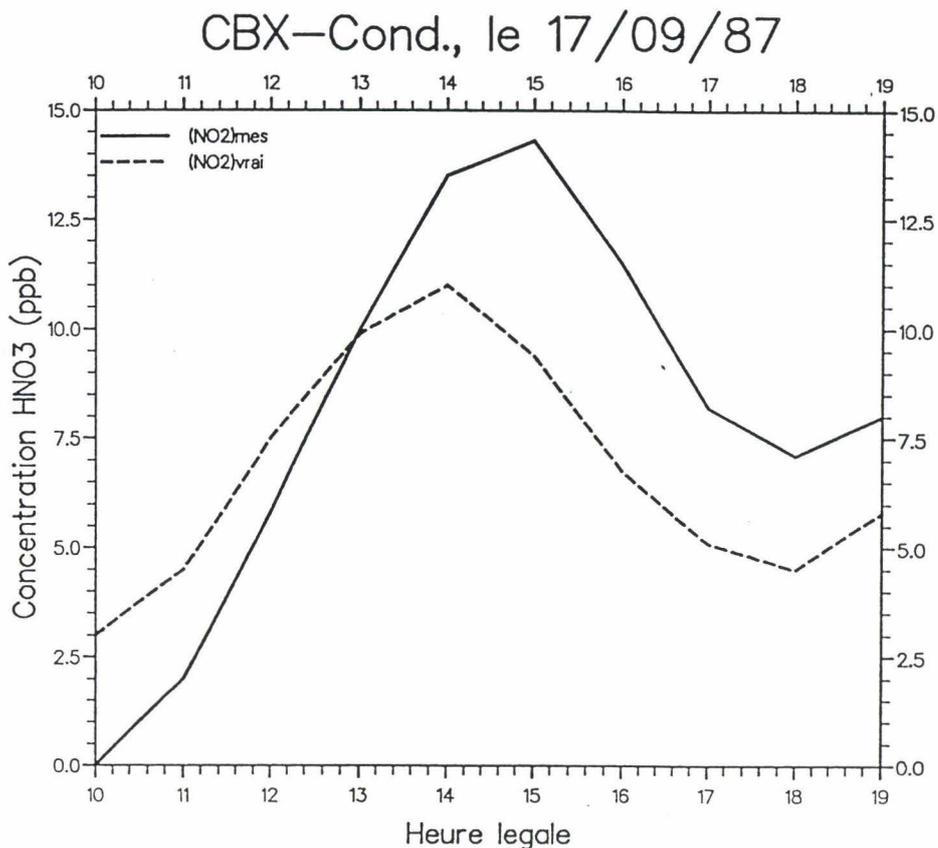


Figure 19 : impact de l'erreur de mesure de  $\text{NO}_2$  sur les résultats de simulation pour  $\text{HNO}_3$

## 4 - ETABLISSEMENT DE DIAGRAMMES ISOPLETHS POUR $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{HNO}_2$

### 4.1 - QU'EST CE QU'UN DIAGRAMME ISOPLETH?

ISOPLETH est une option du modèle permettant de construire des diagrammes d'isocentration pour n'importe quelle espèce photo-oxydante choisie par le modélisateur. Ces diagrammes sont appelés des isopleths (pleth = abondance). Pour ce faire, l'ordinateur effectue 121 simulations en balayant une gamme de concentrations initiales de COV et de  $\text{NO}_x$  que l'on fixe auparavant. Pour chacune des 121 simulations, la concentration horaire maximale de l'espèce choisie est mise en mémoire, ce qui permettra par interpolation de tracer les courbes d'isocentration en fonction des concentrations initiales d'oxydes d'azote (en ordonnée) et de composés organiques volatils (en abscisse). Il appartient au modélisateur de choisir les valeurs des concentrations d'ozone maximales afin d'obtenir un isopleth bien équilibré, ce qui nécessite une phase de tâtonnement préalable.

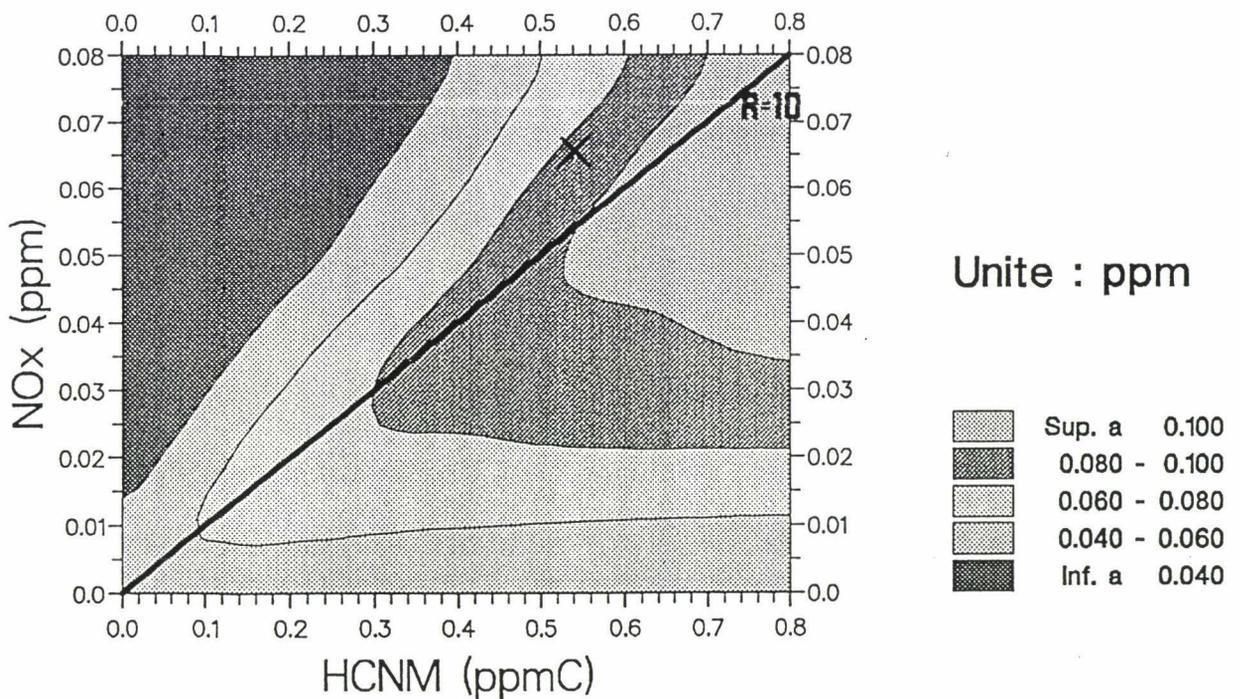
### 4.2 - A QUOI SERVENT-ILS?

A l'origine, ces diagrammes ont été imaginés pour étudier le comportement de l'ozone dans le but de définir une stratégie de réduction des niveaux d'ozone dans les basses couches de l'atmosphère (les CFC étant à exclure!).

On suppose pour cela que les concentrations initiales en COV et  $\text{NO}_x$  mesurées dans la masse d'air le matin, avant le démarrage de l'activité photolytique, sont les résultantes des émissions de COV et  $\text{NO}_x$  de la source où l'on se trouve et qu'elles ne sont pas liées à un phénomène de transport de précurseurs à longue distance. Si cette condition est remplie, on pourra alors raisonner à partir de l'isopleth en déterminant par voie prédictive quelle sera la concentration d'ozone que l'on obtiendra à partir de concentrations initiales réduites de COV, de  $\text{NO}_x$ , voire des deux à la fois. Ceci implique bien qu'on admette que les concentrations initiales du matin sont proportionnelles aux émissions qui ont eu lieu. La figure 20 représentant un isopleth d'ozone permettra d'être un peu plus explicite.

## Campagne des Vosges : le 21/09/86

### Isoconcentrations en ozone



### Mecanisme carbon-bond, CBM-condense

Figure 20 : diagramme isopleth d'ozone

La croix correspond aux valeurs réellement mesurées sur le terrain en début de journée et à une simulation simple de bonne qualité (c'est à dire à un bon accord entre mesures et calculs). La concentration maximale d'ozone atteinte au cours de cette journée sera alors légèrement supérieur à 100 ppb. On constate qu'en diminuant simultanément les émissions de COV et de  $\text{NO}_x$ , le maximum d'ozone prédit par le modèle diminue.

Le même résultat sera obtenu si on ne réduisait qu'un seul des deux précurseurs. Il ressort de ce diagramme qu'il n'existe pas de règles préétablies en ce qui concerne les stratégies de réductions des précurseurs car il s'agit de phénomènes non linéaires. En effet, une réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  pourrait fort bien entraîner un accroissement de la concentration d'ozone suivant l'endroit du diagramme où l'on se situe.

L'isopleth est donc un outil prédictif important. Il permet à l'échelle locale ou régionale de proposer une politique de réduction des précurseurs de la pollution photo-oxydante. Ces diagrammes ont toujours été utilisés pour prévoir les variations de la principale espèce menaçant la qualité de notre air (l'ozone) et plus rarement pour le nitrate de peroxyacétyl (PAN).

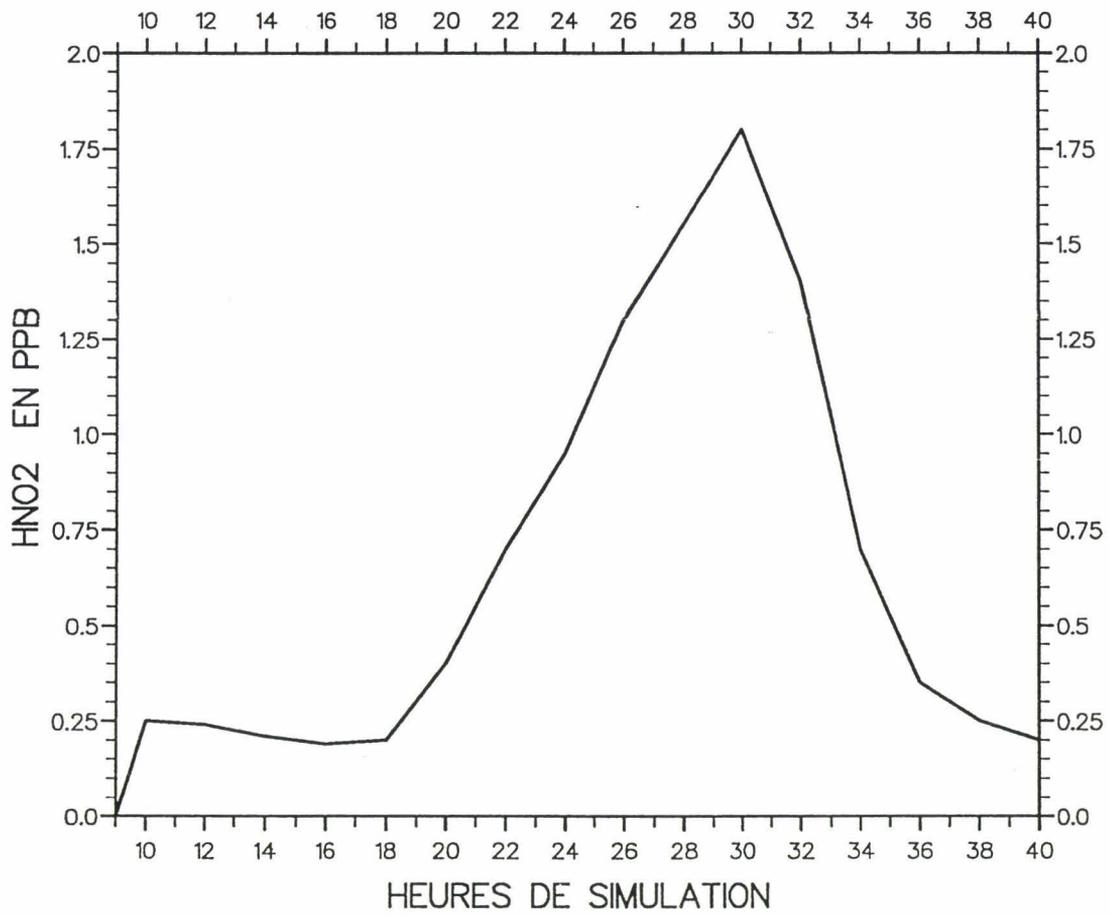
Notre idée est simple: appliquer ces diagrammes à d'autres espèces telles que l'acide nitrique, l'acide nitreux ou le peroxyde d'hydrogène ce qui n'a jamais été proposé dans la littérature jusqu'à présent. Nous pourrions ainsi dans un premier temps comparer la forme générale des isopleths puis ensuite prédire dans quelle mesure les directions qu'il convient de suivre pour réduire les niveaux de concentrations de ces polluants pourraient être similaires à celles qu'il faudrait adopter pour diminuer les taux d'ozone. C'est ce que nous avons choisi d'appeler "ISOPLETHS GENERALISES".

#### 4.3 - ISOPLETHS $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2$

La série d'isopleth réalisés l'a été pour les mêmes quatre jours que pour la partie précédente (impact non négligeable de l'erreur de mesure de  $\text{NO}_2$  sur la modélisation). Ce sont les 20 et 21 septembre 1986 pour la campagne des Vosges et les 17 et 19 septembre 1987 pour la campagne de Fos-Berre.

Nous avons choisi de présenter ici un isopleth pour chacune des trois espèces citées, en sélectionnant pour chacune des espèces photo-oxydantes un isopleth représentatif de chaque série obtenue. Les figures 22 et 23 correspondent aux isopleths d'acide nitreux et d'acide nitrique.

Il faut noter que pour réaliser un isopleth d'acide nitreux, les calculs ont été poursuivis jusqu'à seize heures le lendemain du 21 septembre car les maximums sont obtenus pendant la nuit pour cette espèce, ce qui correspond bien aux profils de concentration relevés dans la littérature. Sur la figure 21 est tracée une simulation simple du comportement de l'acide nitreux en fonction de l'heure de la journée, ceci pour le 21 septembre et le début du 22 septembre : on vérifie bien que la concentration d'acide nitreux passe par un maximum vers six heures du matin (trentième heure de simulation sur la courbe de la figure 21) et qu'elle décroît dès le début de l'activité photolytique. Les isopleths de  $\text{HNO}_2$  peuvent donc être appelés "isopleths nocturnes" à cause de cette particularité. L'isopleth résultant à une forme singulière puisque les courbes d'isoconcentration sont parallèles à l'axe des abscisses. Cela signifie qu'une réduction des émissions de COV n'aura pratiquement pas d'influence sur cette espèce. Il en va tout autrement pour les oxydes d'azote puisque leur réduction entrainera une diminution des concentrations d' $\text{HNO}_2$  durant la nuit.



**Figure 21 :** Simulation du comportement de HNO<sub>2</sub> sur deux jours

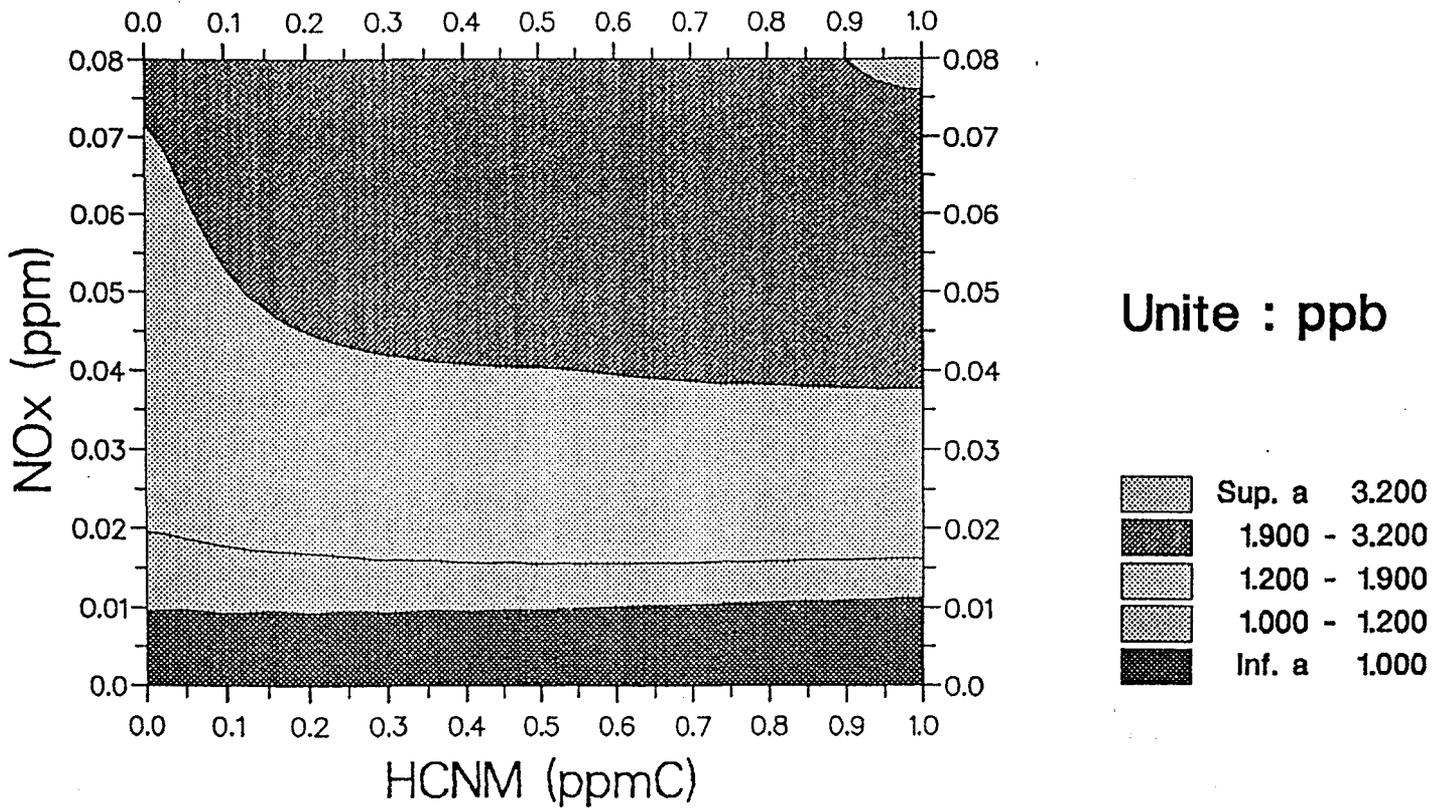


Figure 22 : diagramme isopleth nocturne d'acide nitreux du 22/09/86 à Strasbourg

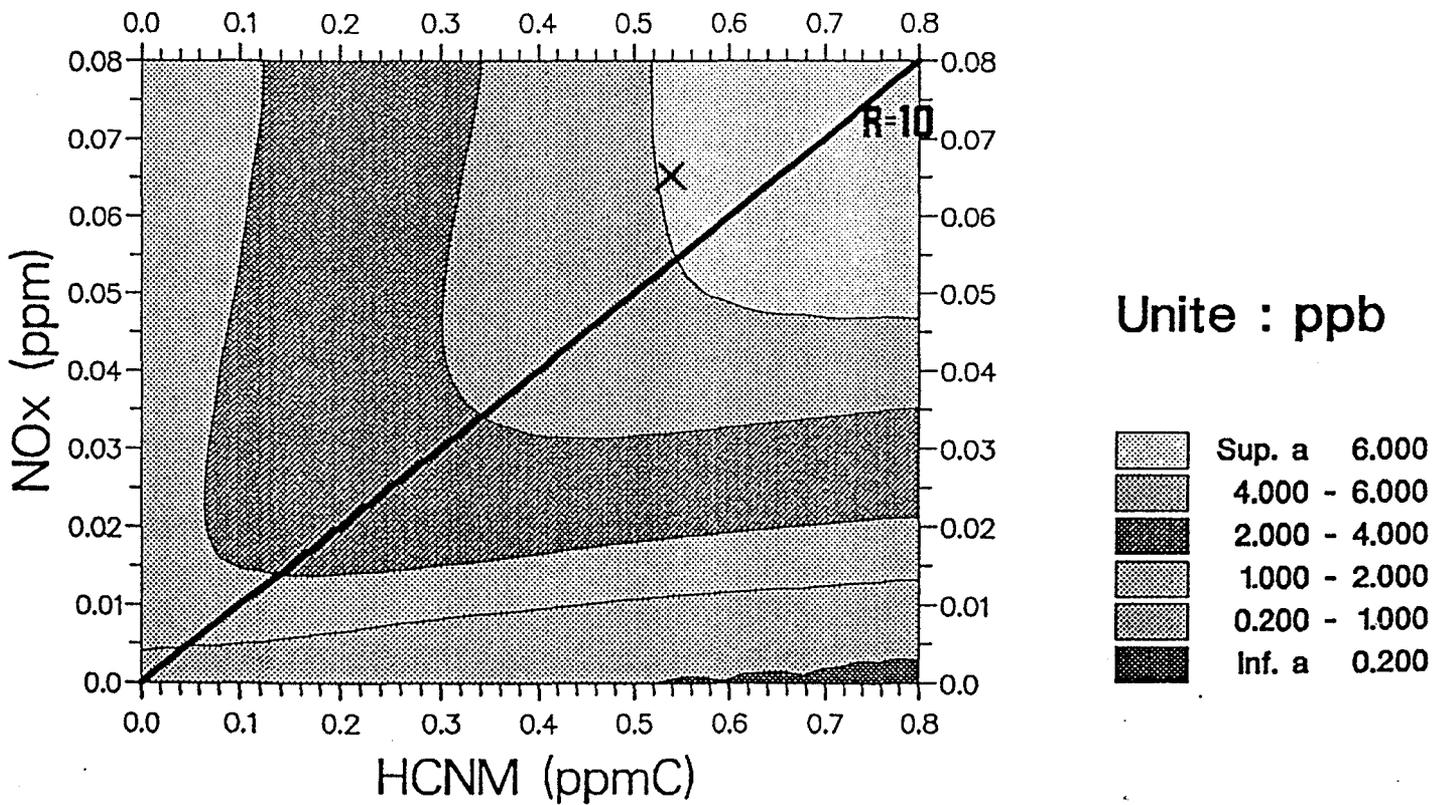


Figure 23 : diagramme isopleth d'acide nitrique pour le 20/09/86 à Strasbourg

L'isopleth d'acide nitrique (figure 23) possède en revanche une forme plus "classique", la référence étant le diagramme obtenu pour l'ozone. L'isopleth de la figure 20 est celui de l'ozone calculé pour le même jour avec des données d'entrée parfaitement identiques.

Sur ces deux diagrammes, la croix est une simulation réelle correspondant aux valeurs matinales pour les hydrocarbures et les oxydes d'azote (c'est à dire 66 ppb pour  $\text{NO}_x$  et 0,58 ppm pour les HC). Le problème consiste alors à faire varier de façon prédictive les concentrations matinales des précurseurs pour tenter de diminuer la concentration maximale du polluant concerné, calculée par le modèle. On arrive rapidement à la conclusion qu'une réduction des HC ne peut être que bénéfique aussi bien pour l'ozone que pour l'acide nitrique. En revanche, une réduction des  $\text{NO}_x$  semble profitable pour une concentration élevée d'hydrocarbures mais ne l'est plus quand [HC] diminue. Pour l'ozone, une réduction des  $\text{NO}_x$  entraînerait une augmentation des concentrations de cette espèce dans certains cas de figure (voir pour cela la figure 20).

Nous avons tracé sur les isopleths  $\text{O}_3$  et  $\text{HNO}_3$  une droite qui correspond au rapport:  $\text{HC}/\text{NO}_x = 10$ , rapport qui est une valeur moyenne pour l'ensemble de la France en zone urbaine. Si les réductions de précurseurs s'effectuent en préservant ce rapport, l'ozone et l'acide nitrique verront leurs niveaux s'amenuiser. Il convient tout de même de tempérer ces affirmations car si on tient le même raisonnement pour un rapport  $R=7,5$ , l'amélioration en ce qui concerne l'ozone sera quasi-nulle. Une extrême prudence reste donc de mise pour définir une stratégie de réduction des précurseurs des polluants secondaires tels que l'ozone ou l'acide nitrique. La solution la plus sage consiste semble-t-il à réduire de concert oxydes d'azote et hydrocarbures dans des proportions qui peuvent être différentes et qui restent à définir avec précision à la suite de travaux de modélisation-simulation.

Les isopleths obtenus pour le peroxyde d'hydrogène ont eux aussi une forme très particulière. La figure 24 en est un bon exemple.

Cet isopleth est également comparable à la figure 20 (isopleth d'ozone pour le même jour et le même mécanisme.)

On vérifie sur ce diagramme qu'une forte diminution des émissions d'oxyde d'azote seul entraîne une augmentation des niveaux de peroxyde d'hydrogène. Si cette réduction des  $\text{NO}_x$  s'accompagne d'une réduction simultanée des COV, le peroxyde d'hydrogène se stabilisera, contrairement à l'acide nitrique et l'ozone qui eux verraient leur concentration diminuer. Ce diagramme permet également de confirmer qu' $\text{H}_2\text{O}_2$  est une des espèces les plus sujettes (sinon la plus sujette) aux grandes variations car la gamme des courbes d'isocentration s'étend de  $10^{-3}$  à 3 ppb sur l'isopleth de la figure 24 (alors que pour  $\text{HNO}_3$ , cette gamme s'étend de 0,2 à 6 ppb le même jour : figure 23).

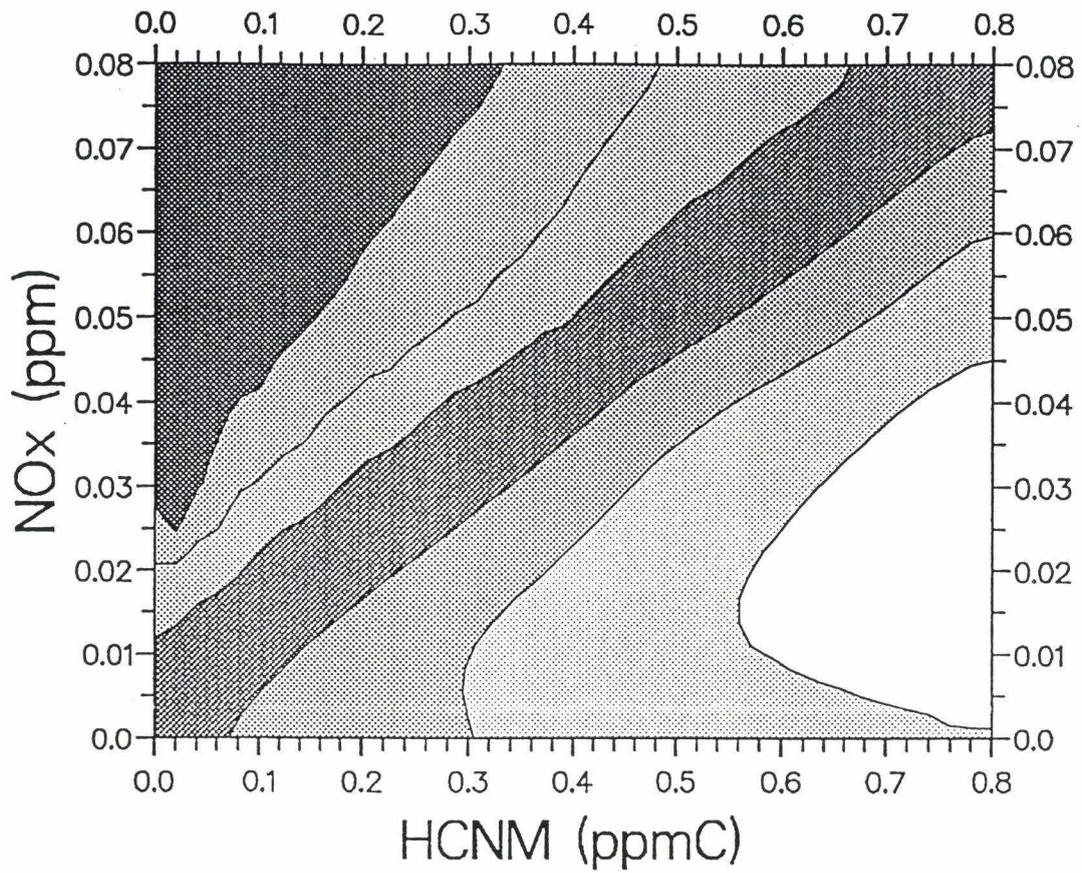


Figure 24 : diagramme isopleth du peroxyde d'hydrogène le 20/09/86 à Strasbourg

## 5 - CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre consacré à la modélisation numérique et si nous voulions en retirer un premier enseignement, il serait relatif à la qualité des données d'entrée d'un modèle photochimique.

Une discussion sur la fiabilité d'un modèle et les améliorations que nous pourrions lui apporter se résume souvent au mécanisme employé, au nombre de réaction, à la précision des constantes de vitesse et au mode de répartition des centaines d'hydrocarbures présents dans l'atmosphère dans les différentes familles de réactivité d'un mécanisme.

On fait bien sûr allusion à la qualité des données d'entrée mais sans y insister ou en ne lui donnant pas l'importance qu'elle mérite. Pourtant, ces données constituent "la nourriture" du modèle, induisant une boucle de rétroaction (la cause produit l'effet, l'effet modifie la cause, modifiant ainsi l'effet) qui explique l'extrême sensibilité d'un modèle aux conditions initiales.

Nous avons montré l'influence que peut avoir la précision des mesures d'oxydes d'azote sur les concentrations calculées de peroxyde d'hydrogène. De même, une erreur de mesure du dioxyde d'azote entraîne des conséquences non négligeables sur les calculs effectués par le modèle. Ces deux constatations vont dans le même sens; elles constituent deux éléments qui plaident la cause d'une attention plus soutenue à la qualité des données d'entrée d'un modèle.

De cette manière, les calculs de diagramme isopleth gagneront en fiabilité et les enseignements qui en seront tirés pourront vraiment servir à définir une politique de contrôle des émissions de polluants primaires à l'échelle locale ou régionale, politique qui à l'heure actuelle consiste à agir d'abord sur les émissions puis d'en constater ultérieurement les effets si on le peut et si on peut affirmer que la relation entre la cause et l'effet est indiscutable.

De plus, dans ce travail, nous avons abordé un aspect original qui jusqu'à présent n'est pas contenu dans la littérature, et qui doit pouvoir mettre en avant la notion "d'isopleths généralisés". En effet jusqu'à ce jour, les stratégies de contrôle prennent comme critère essentiel l'ozone. Nous pouvons dire, et c'est là le second enseignement que nous voulons tirer, que ce procédé nous paraît trop restrictif au vu des diagrammes isopleths nouveaux que nous avons tracés : ceux pour  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HNO}_2$  sous son aspect nocturne. Etant donné les formes parfois très différentes de ces divers isopleths, on peut donc penser qu'une stratégie de contrôle prenant comme critère le seul isopleth classique ozone peut être critiquable, car on pourrait alors effectivement améliorer la situation concernant cette molécule, mais ne pas l'améliorer du tout où même l'aggraver concernant les autres, pour lesquelles la communauté scientifique internationale se préoccupe de plus en plus à l'heure actuelle. Il nous paraît donc clair qu'une vue globale, c'est à dire incluant chacun des oxydants photochimiques, doit être adoptée non seulement lorsqu'il s'agit de faire des mesures dans l'environnement, mais aussi lorsqu'il s'agit de mettre au point une stratégie de contrôle basée sur l'utilisation des diagrammes isopleths.

\*\*\*\*\*

## BIBLIOGRAPHIE DU QUATRIEME CHAPITRE

\*\*\*\*\*

1 - ALTSHULLER, A.P.: "Measurements of the products of atmospheric photochemical reactions in laboratory studies and in ambient air; relations hip between ozone and other products."

Atmos. Environ. 17, 2383-2427, 1983

2 - BENNER, W.H.; McKINNEY, P.M.; NOKANOV, T.: "Oxydation of SO<sub>2</sub> in fog droplets by primary oxydants."

Atmos. Envir. , 19, 1377-1383, 1985

3 - CAZIER, F.: "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."

Thèse LILLE 1, juin 1990.

4 - CALVERT, J.G.; STOCKWELL, W.R.: "Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry."

Envir. Sci. Technol. , 17, 428A - 443A, 1983

5 - DODGE, M.C.: "A comparison of three photochemical oxydants mechanisms."

J. of Geophysical Research, 94, 5121 - 5136, 1989.

6 - GERY, M.W.; WHITTEN, G.Z.; KILLUS, J.P. : "Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling." Rep. EPA 600/3-88/012, U.S. EPA, Research Triangle Park, N.C., 1988.

7 - KILLUS, J.P.; WHITTEN, G.Z.: "A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling." SYSAPP - 81/245, Systems Applications, Inc., San Rafael, Californie.

8 - KLEINDIENST, T.E. et Coll.: "Comparison of techniques for measurements of ambient levels of hydrogen peroxyde"

Environ. Sci. Technol., 22, 53-61, 1988a.

9 - KLEINDIENST, T.E. et coll.: "An intercomparison of formaldehyde measurements techniques at ambient concentration."

Atmos. Envir.,22, 1931-1939, 1988b.

10 - McRAE, G.J.; GOODIN, W.R.; SEINFELD, J.M.: "Mathematical modeling of photochemical air pollution." Rapport final au California Air Ressources Board, Contrat n° A5-046-87 et A7-187-30, 1982.

11 - NOLLET, V.: "Simulation numérique des facteurs validants pour la formation des polluants photochimiques de la troposphère. Application à la conception de deux nouveaux types de stratégies de contrôle."

Thèse LILLE 1, Avril 1992.

12 - PITTS, J.N. Jr; FINLAYSON-PITTS, B.J.: "Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques." Wiley interscience publication, N.C., 1986.

13 - SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I.R.: "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: factors controlling their formation and their role as oxidants of SO<sub>2</sub>."

J. of Geophys. Res., 94, 12957-12973, 1989.

14 - SAXENA, P.; PETERSON, T.W.; SEIGNEUR, C.: "Modeling of multiphase atmospheric aerosols."

Atmos. Envir., 17, 1315-1329, 1983

15 - SEIGNEUR, C.; SAXENA, P.: "A study of atmospheric acid formation in different environments."

Atmos. Environ., 18, 2109-2124, 1984.

16 - WALCEK, C.J.: "A theoretical estimate of O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dry deposition over the Northeast United States."

Atmos. Envir., 12, 2649-2659, 1987.

17 - WHITTEN, G.Z.; HOGO, H.: "User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package." Rapport U.S. EPA n° 600/8-78-014a, juillet 1978.

ANNEXE 3

MECH	82.0000	11.0000	8.0000				
1.0000	8.0000	9.0000	14.0000	23.0000	34.0000	38.0000	
39.0000	45.0000	69.0000	74.0000				
PAR	ETH	OLE	TOL	XYL	FORM	ALD2	
NR	1.0000	2.0000	2.0000	7.0000	8.0000	1.0000	2.0000
	1.0000						
NO2		1	NO				1.0000E+00
O		2	O3				4.3232E+06 -1175.0
O3	NO	3	NO2				2.6638E+01 1370.0
O	NO2	4	NO				1.3750E+04
O	NO2	5	NO3				2.3093E+03 -687.0
O	NO	6	NO2				2.4375E+03 -602.0
O3	NO2	7	NO3				4.7312E-02 2450.0
O3		8	O				5.3000E-02
O3		9	O1D				1.0000E-03
O1D		10	O				4.2456E+05 -390.0
O1D		112.0000	OH				6.5200E+04
O3	OH	12	HO2				1.0000E+02 940.0
O3	HO2	13	OH				2.9988E+00 580.0
NO3		140.890	NO2	0.890 O	0.110 NO		3.3900E+01
NO3	NO	152.000	NO2				4.4163E+04 -250.0
NO3	NO2	16	NO		NO2		5.9010E-01 1230.0
NO3	NO2	17	N2O5				1.8531E+03 -256.0
N2O5		182.000	HNO3				3.8000E-02
N2O5		19	NO3		NO2		2.7758E+00 10897.0
NO	NO	202.000	NO2				1.5395E-04 -530.0
NO	NO2	212.000	HONO				3.2000E-07
OH	NO	22	HONO				9.7987E+03 -806.0
HONO		23	OH		NO		1.9750E-01
OH	HONO	24	NO2				9.7700E+03
HONO	HONO	25	NO		NO2		1.5000E-05
OH	NO2	26	HNO3				1.6816E+04 -713.0
OH	HNO3	27	NO3				2.1786E+02 -1000.0
HO2	NO	28	OH		NO2		1.2266E+04 -240.0
HO2	NO2	29	PNA				2.0249E+03 -749.0
PNA		30	HO2		NO2		5.1146E+00 10121.0
OH	PNA	31	NO2				6.8329E+03 -380.0
HO2	HO2	32	H2O2				4.1441E+03 -1150.0
HO2	HO2	33	H2O2				4.3618E+03 -5800.0
H2O2		342.000	OH				1.0000E-03
OH	H2O2	35	HO2				2.5200E+03 187.0
OH	CO	36	HO2				3.2200E+02
FORM	OH	37	HO2		CO		1.5000E+04
FORM		382.000	HO2		CO		1.0000E-03
FORM		39	CO				1.0000E-03
FORM	O	40	OH		HO2	CO	2.3700E+02 1550.0
FORM	NO3	41	HNO3		HO2	CO	9.3000E-01
ALD2	O	42	C2O3		OH		6.3600E+02 986.0
ALD2	OH	43	C2O3				2.4000E+04 -250.0
ALD2	NO3	44	C2O3		HNO3		3.7000E+00
ALD2		45	XO2 * 2.000	HO2		CO	1.0000E-03
	FORM						
C2O3	NO	46	NO2 *	XO2		FORM	1.8314E+04 -250.0
	HO2						
C2O3	NO2	47	PAN				1.2229E+04 -5500.0
PAN		48	C2O3		NO2		2.2199E-02 14000.0
C2O3	C2O3	492.000	XO2	2.000 FORM	2.000 HO2		3.7000E+03
C2O3	HO2	500.790	FORM*	0.790 XO2	0.790 HO2		9.6000E+03
0.790	OH						

OH		51	XO2	FORM	HO2	2.1000E+01	1710.0	
PAR	OH	520.870	XO2 *	0.130	XO2N	0.110	HO2	1.2030E+03
0.110	ALD2	0.760	ROR	-0.11	PAR			
ROR		531.100	ALD2*	0.960	XO2	0.940	HO2	1.3707E+05
-2.10	PAR	0.040	XO2N	0.020	ROR			8000.0
ROR		54	HO2					9.5455E+04
ROR	NO2	55						2.2000E+04
O	OLE	560.630	ALD2*	0.380	HO2	0.280	XO2	5.9202E+03
0.300	CO	0.200	FORM	0.020	XO2N	0.220	PAR	0.200
OH	OLE	57	FORM*		ALD2		XO2	4.2000E+04
	HO2	-1.00	PAR					-504.0
O3	OLE	580.500	ALD2*	0.740	FORM	0.330	CO	1.8001E-02
0.440	HO2	0.220	XO2	0.100	OH	-1.00	PAR	2105.0
NO3	OLE	590.910	XO2 *	0.090	XO2N		FORM	1.1350E+01
	ALD2	-1.00	PAR		NO2			
O	ETH	60	FORM*	0.700	XO2		CO	1.0797E+03
1.700	HO2	0.300	OH					792.0
OH	ETH	61	XO2 *	1.560	FORM		HO2	1.1915E+04
0.220	ALD2							-411.0
O3	ETH	62	FORM	0.420	CO	0.120	HO2	2.6998E-03
OH	TOL	630.080	XO2 *	0.360	CRES	0.440	HO2	9.1499E+03
0.560	TO2							-322.0
TO2	NO	640.900	NO2	0.900	HO2	0.900	OPEN	1.2000E+04
TO2		65	CRES		HO2			2.5000E+02
OH	CRES	660.400	CRO *	0.600	XO2	0.600	HO2	6.1000E+04
0.300	OPEN							
NO3	CRES	67	CRO		HNO3			3.2500E+04
CRO	NO2	68						2.0000E+04
OPEN		69	C2O3		HO2		CO	1.0000E-03
OPEN	OH	70	XO2 *	2.000	CO	2.000	HO2	4.4000E+04
	C2O3		FORM					
OPEN	O3	710.030	ALD2*	0.620	C2O3	0.700	FORM	1.4998E-02
0.030	XO2	0.690	CO	0.080	OH	0.760	HO2	0.200
OH	XYL	720.700	HO2 *	0.500	XO2	0.200	CRES	3.6200E+04
0.800	MGLY	1.100	PAR	0.300	TO2			-116.0
OH	MGLY	73	XO2		C2O3			2.6000E+04
MGLY		74	C2O3		HO2		CO	1.0000E-03
O	ISOP	750.600	HO2 *	0.800	ALD2	0.550	OLE	2.7000E+04
0.500	XO2	0.500	CO	0.450	ETH	0.900	PAR	
OH	ISOP	76	XO2 *		FORM	0.670	HO2	1.4200E+05
0.130	XO2N	1.000	ETH	0.400	MGLY	0.200	C2O3	0.200
O3	ISOP	77	FORM*	0.400	ALD2	0.550	ETH	1.8000E-02
0.200	MGLY	0.100	PAR	0.060	CO	0.440	HO2	0.100
NO3	ISOP	78	XO2N					4.7000E+02
XO2	NO	79	NO2					1.2000E+04
XO2N	NO	80						1.0000E+03
XO2	XO2	81						2.0004E+03
NR		82	NR					-1300.0
ZENI		7.0000						1.0000E+00
	9.0000	4.6065	4.4784	4.1350	3.5868	2.8722	2.0804	
	1.2361	0.5388	0.2200	0.1302				
	34.0000	1.0875	1.0848	1.0708	1.0476	1.0107	0.9600	
	0.8751	0.7583	0.6548	0.9926				
	38.0000	3.6981	3.6592	3.5633	3.3965	3.1392	2.8041	
	2.3353	1.7370	1.2789	1.7686				
	39.0000	5.7541	5.7310	5.6657	5.5428	5.3477	5.0791	
	4.6299	4.0120	3.4646	5.2521				
	45.0000	0.5890	0.5780	0.5500	0.5020	0.4349	0.3551	
	0.2570	0.1579	0.0910	0.0938				
	69.0000	31.0642	30.7373	29.9315	28.5308	26.3694	23.5541	

19.6165	14.5908	10.7427	14.8562			
74.0000	33.1351	32.7864	31.9270	30.4329	28.1273	25.1243
20.9242	15.5636	11.4589	15.8466			
REAC	8.0000	0.2500				
0.5640	0.0370	0.0350	0.0890	0.1170	0.0210	0.0520
0.0850						
TRAN	0.0000	0.0500	0.0000	-8.0000	0.0000	0.0000
0.0250	0.4980	0.0340	0.0200	0.0420	0.0260	0.0700
0.0370	0.2730					
PLAC	40.0000	75.0000	4.0000	1986.0000	7.0000	15.0000
PHILADELPHIA						
DILU	300.0000	1300.0000	800.0000	1600.0000	0.0000	
TEMP	12.0000	292.0000	294.0000	296.0000	298.0000	300.0000
301.0000	303.0000	303.0000	303.0000	301.0000	299.0000	296.0000
295.0000						
TITL						
URBAN PHILADELPHIA BASECASE USING CB4 MECHANISM						
DEPO	12.0000	5.0000				
NO2	0.4800	0.5400	0.6000	0.6000	0.6000	0.6000
0.6000	0.6000	0.5400	0.4800	0.3600	0.2400	
O3	0.6000	0.7000	0.8000	0.8000	0.8000	0.8000
0.8000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.3000	
HNO3	3.0000	3.3000	3.5000	3.5000	3.5000	3.5000
3.5000	3.5000	3.3000	3.2000	3.0000	2.6000	
H2O2	1.8000	1.9000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000
2.0000	2.0000	1.9000	1.8000	1.7000	1.6000	
PAN	0.4800	0.5400	0.6000	0.6000	0.6000	0.6000
0.6000	0.6000	0.5400	0.4800	0.3600	0.2400	
TIME	800.0000	2000.0000				
EMIS	-10.0000	0.3800	0.2700	0.2200	0.1800	0.1400
0.0700	0.0600	0.0200	0.0100	0.0100		
0.6800	0.4900	0.4000	0.3200	0.2500	0.1300	0.1100
0.0400	0.0200	0.0200				
CRED		10.0000				
CO	1.2000	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000	0.5000
0.3800	0.2700	0.2200	0.1800	0.1400	0.0700	0.0600
0.0200	0.0100	0.0100				
SPEC	5.0000					
O3	PAN	HNO3	H2O2	FORM		
CALC	0.54	0.06		30.	30.	

## **CONCLUSION GENERALE**

Avant de tirer les conclusions de ce travail, je voudrais souligner la place de plus en plus importante que prend l'environnement dans les préoccupations de l'opinion publique, des pouvoirs politiques et des chercheurs. Cette prise de conscience générale, largement relayée par les médias, repose sur la peur de l'avenir et génère des moyens financiers qui devraient permettre sinon de réparer du moins de juguler les conséquences des erreurs des années passées. Toutefois, il convient de rester extrêmement vigilant car l'environnement constitue un domaine complexe lié entre autre à la chimie, la physique, la biologie et la médecine. La mesure des concentrations des polluants responsables de la mauvaise qualité de l'air dans les zones urbo/industrielles reste donc plus que jamais un impératif.

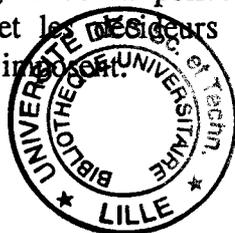
Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant photochimique dont les teneurs restent faibles en milieu pollué : en effet, les oxydes d'azote inhibent sa formation et une étude de son comportement par modélisation nous a permis de le montrer. La méthode que nous avons adaptée dans notre travail permettra une mesure continue automatisée, utile étant donné le rôle reconnu du peroxyde d'hydrogène dans la formation des pluies acides.

Le dioxyde d'azote - dosé à l'heure actuelle par des appareils sujets aux interférences d'autres formes oxydées de l'azote - est un précurseur et aussi un intermédiaire du phénomène de smog photochimique. Ces mesures erronées ont un impact sur les résultats de simulation numérique comme l'ont indiqués les calculs que nous avons effectués. Nous avons testé pour notre part un analyseur canadien : le LMA-3, utilisant une réaction spécifique de chimiluminescence, qui a fini par nous donner pleine satisfaction car il permet de mesurer  $\text{NO}_2$  sans interférences si on prend la précaution d'utiliser le piège à ozone que nous avons défini : le polymère naturel coton.

Enfin, nous proposons un système de dosage automatisé des espèces :  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , PAN,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ , utilisant deux analyseurs à chimiluminescence dont l'AC30M que nous avons modifié en vue d'accroître sa sensibilité et le LMA-3; ce dernier demande alors l'utilisation d'un piège spécifique.

Une innovation est présentée dans le dernier chapitre consacré à la modélisation. Le but ultime de cet outil est de définir une stratégie de contrôle de la formation des oxydants photochimiques troposphériques moyennant la maîtrise des émissions de polluants primaires dans les basses couches de l'atmosphère, polluants issus essentiellement de l'industrie et des transports. Jusqu'à présent, ces stratégies sont presque exclusivement élaborées en prenant comme molécule cible l'ozone qui est effectivement celle dont la concentration atmosphérique est la plus forte et qu'on sait aujourd'hui mesurer sans difficulté. Notre idée est la suivante : pourquoi ne se préoccuperait-on pas des autres polluants photochimiques qui l'accompagnent, à savoir les acides nitrique et nitreux et le peroxyde d'hydrogène ?

La conception de diagrammes isopleths généralisés (dont l'isopleth nocturne de l'acide nitreux) y répond puisqu'elle permet pour une même simulation de prédire quel sera le comportement de ces autres espèces si on tente de réduire la concentration en ozone. Il nous paraît donc indéniable que si l'avenir proche permet l'application de cette notion, c'est évidemment sur une conception globale intégrée de la pollution photochimique de la troposphère que la communauté scientifique et les décideurs pourront s'appuyer pour conseiller et prendre les mesures pratiques qui s'imposent.



## RESUME

Industries et transports, indissociables de l'activité humaine, constituent les deux sources principales d'émission de polluants primaires (oxydes d'azote et hydrocarbures), responsables de la formation des oxydants photochimiques dans les basses couches de l'atmosphère. Parmi ces polluants dits secondaires se trouve le peroxyde d'hydrogène qui est un composé entrant dans le cycle de formation de l'acide sulfurique, et donc impliqué en partie dans l'acidification des pluies. Une méthode de dosage de  $H_2O_2$  par spectroscopie de fluorescence est décrite dans ce mémoire.

Le dioxyde d'azote est un précurseur important de la pollution atmosphérique et pour cette raison, il est nécessaire de le mesurer avec précision, ce qui n'a pas toujours été le cas dans le passé. Nous avons donc testé de manière approfondie le LMA-3 : un analyseur dosant  $NO_2$  par chimiluminescence sans le convertir au préalable en NO et sommes parvenus grâce à l'utilisation de pièges sélectifs à des résultats très satisfaisants.

Nous décrivons également un système de dosage automatisé des espèces suivantes : NO,  $NO_2$ , PAN,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ , système qui utilise les qualités du LMA-3 et les défauts de l'AC30M : appareil convertissant non seulement  $NO_2$  en NO mais aussi diverses formes des oxydes de l'azote. Nous avons dû pour ceci modifier l'AC30M de façon à augmenter sa sensibilité.

La dernière partie de ce mémoire est consacrée à la modélisation numérique dont l'objectif ultime est la mise au point de stratégies de contrôle des émissions visant à réduire la formation des oxydants photochimiques. Les trois problèmes abordés dans ce chapitre sont : la simulation du comportement du peroxyde d'hydrogène, l'effet de mesures erronées de  $NO_2$  sur les résultats des calculs de simulation et enfin la conception de diagrammes isopleths généralisés qui deviendront peut être à l'avenir un outil important dans l'élaboration d'une stratégie de contrôle.

## MOTS-CLES

POLLUTION ATMOSPHERIQUE  
ANALYSES  
OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES  
CHIMILUMINESCENCE

PEROXYDE D'HYDROGENE  
DIOXYDE D'AZOTE  
MODELISATION NUMERIQUE  
ISOPLETH GENERALISE

