

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIERES	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
Chapitre I : Théorie sur les aérosols	3
I.1 Généralités	3
I.2 Présentation des différentes sources d'aérosol.....	4
I.2.1 Sources naturelles	4
I.2.2 Sources anthropiques	4
I.3. L'Effet sur l'environnement de la pollution atmosphérique	7
I.3.1 L'Effet sur le climat	7
I.3.1.1 Effets direct des aérosols sur l'équilibre radiatif du globe.	7
I.3.1.2 Effets indirect des aérosols sur l'équilibre radiatif du globe	7
I.3.2 Effets sur la santé	8
I. 4 Dynamique des aérosols dans l'atmosphère	9
I.4.1 Transport des aérosols dans l'environnement.....	9
I.5.1. Rappels de théorie cinétique de gaz.....	9
I.5.1.1. Milieu comportant qu'une seul sortes de molécules	10
I.5.1.2. Libre parcours moyen.....	11
I.5.1.3.1 Libre parcours moyen.....	12
I.5.2. Coefficient de diffusion des aérosols.....	12
I.5.3. Equation de diffusion lois de FICK	13
I.6. Sédimentation des aérosols	13
I.6.1. Fluide continu Régime laminaire $Kn \ll 1$	14
I.6.2. Domaine Intermédiaire ($K_n=1$) formule de MILLIKAN	15
I.6.3 Domaine moléculaire ($K_n>>1$)	15
I.6.4. Nombres odimensionnels utilisés en physique des aérosols.....	16
I.7. Phénomènes de thermophorèse, photophorèse, diffusionphorèse	17

I.7.1. Thérmophorèse	17
I.7.2. Photophorèse.....	18
I.7.3. Diffusionphorèse.....	19
I.8. Coagulation des aérosols.....	19
I.8.1. Coagulation thermique.....	20
1.8.1.1. Cas d'un aérosol monodispersé	20
1.8.1.2. Cas d'un aérosol bidispersé	21
I.8.3. Influence de la coagulation sur la granulométrie d'un aérosol	21
I.9. Propriétés électriques des aérosols.....	22
I.9.1. Equations générales	22
I-10 Propriété optique des aérosols	23
I.10.1 Absorption de la lumière par les aérosols.....	23
I.10.2. Diffusion de la lumière par les aérosols.....	24
I.10.3 Réentraînement des particules fixées sur paroi	25
I.10.4. Condensation /Evaporation des aérosols liquides	26
I.10.4.1 Grossissement des gouttelettes	26
I.10.5 Dépôt des aérosols	28
I.11. La chimie des aérosols	29
I.11.1 Les polluants	29
I. 11.2 Poussières	30
I.11.3 Métaux lourds	30
I.11.4 Oxydes de soufres : (SO _X).....	30
I.11.5 oxyde d'azote (NO _X)	30
I.11.6 Oxyde de carbone	31
I.11.7 Composés organiques volatils (COV).....	31
I.11.8 Composition des particules	31
I.11.9. Formation des aérosols.....	33
I.11.9.1. Mode de formation des sulfates	33
I.11.9.2 La formation du Nitrate.....	34
I.11.9.3 Ammonium	35
Chapitre II : Technique d'analyse des ions.....	36
II 1 Les ions dans l'air [14]	36

II .1 1 Les ions	36
II-1 Concentration d'ions dans l'atmosphère	38
II 2- Effet des ions dans l'air [16]	39
II 3. Méthodes d'analyses des ions dans les aérosols.....	39
II.3.1. Analyse des éléments inorganiques et métaux	39
II.3.2 Analyse des ions	40
Chapitre III : Théorie de la chromatographie ionique	41
III 1- Introduction	41
III.2 Méthodes de séparation	42
III-2.1- nature des phases	42
III- 2-1-1 Phase stationnaire	42
III- 2-2 Phase mobile.....	43
III-2-2-1 Nature physique des phases	43
III-2-2-2 Nature de phénomènes	43
III-2-3 Mécanisme de séparation	44
III- 3- Méthodes de détection	46
III.3-1 Conductimetrie.....	46
III.3.1.1 Détection conductimétrique sans suppression de la conductivité de l'éluant.....	49
III 3.1.2. Détection conductimétrique avec suppression de la conductivité de l'éluant	50
Figure3.5 mode d'utilisation des suppresseur : recyclage	51
III.4 Allure du chromatogramme	52
PARTIE PRATIQUE	
Chapitre IV : Stratégie de prélèvement.....	56
IV.1 Prélèvement des aérosols atmosphériques	56
IV .1.1. Echantillonnage.....	56
IV.1.2. Appareil de prélèvement	56
IV 1-1-1 Prélèvement par filtration	58
IV 1-1-2 Prélèvement par impaction [6].....	58
IV 1-1-3 Collecteurs par sédimentation.....	59
IV 1-2 Appareil granulométrie de Prélèvement.....	59

IV 1-2-1 Description de l'échantillonneur DICHOTOMOUS	60
IV 1-4 Les filtres	62
IV 1-5 Conditions de prélèvements.....	63
IV 1-5-1 Préparation du filtre	63
IV 1-5-2 Mesures de masse de filtre	63
IV 1-5-3 Matériel Analytique et précautions	63
IV 1-5-4 Pesée des filtres.....	64
IV 2 Les sites de prélèvements.....	64
Chapitre V : Méthodes de préparations et d'analyses	66
V.1 Préparation des échantillons	66
V-1-1 Extractions des espèces ioniques à partir des filtres.....	66
V-1-2 Préparation spéciale de la verrerie.....	66
V.2. Appareillage	66
V.2.1.Chromatographie ionique : mesure des concentrations ioniques	67
V.2.1.1 Principe	68
V.2.1.2 Conditions préalables à l'analyse.....	71
V.4.1 Analyse des Anions	72
V.4 2 Analyse des cations	73
VI. Résultat et interprétation.....	80
VI.1 Bilan ionique	80
CONCLUSION	101
BIBLIOGRAPHIE	103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Classification due à Israël	37
Tableau 4.1. : Planning du prélèvement	65
Tableau 5.1: Etalonnage des anions	73
Tableau 5.2: Etalonnage des cations	74
Tableau 5.3: Les paramètre de contrôle qualité	78
Tableau 6.1 : Concentration moyenne de cations de trois stations	80
Tableau 6.2 : Concentration moyenne des anions de trois stations.....	81
Tableau 6.3 : Rapport entre cations et anions.....	85
Tableau 6.4 : concentration moyenne de fluorure.....	85
Tableau 6.5 : Variation de la concentration de fluorure selon la taille de particule dans les trois stations de la ville d'Antananarivo.	86
Tableau 6.6 : Concentration moyenne de chlorures.....	89
Tableau 6.7 : variation de la concentration de chlorure selon la taille de particule dans les trois stations de la ville d'Antananarivo.	89
Tableau 6.8 : Concentration moyenne des Nitrates suivant les sites de prélèvement.91	91
Tableau 6.9 : Variation de la Concentration des Nitrates selon la taille de particule dans les différents station de prélèvement de la ville d'Antananarivo.....	92
Tableau 6.10 : Concentration moyenne de sulfates dans les différents sites.	93
Tableau 6.11 : Variation de la concentration de Sulfates selon la taille de particule dans les trois stations de la ville d'Antananarivo.....	94
Tableau 6.12 : Concentration moyenne des ions potassium	95
Tableau 6.13 : Variation de la concentration des ions potassium selon la taille de particule dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.	96
Tableau 6.14 : Concentration moyenne des ions magnésium.....	97
Tableau 6.15 : Variations de concentration.....	98
Tableau 6.16 : Concentration moyenne des ions calcium.....	99
Tableau 6.17 : Variation de la concentration des ions calcium dans les différents sites de prélèvement de la ville d'Antananarivo.	99

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :Interaction lumière aérosols	24
Figure 3.1: Représentation schématique du processus d'échange d'anions.....	45
Figure 3.2: Colonnes anions.....	46
Figure 3.3: Colonnes cations.....	46
Figure 3.4: Schéma de la cellule conductimétrique	47
Figure 3.5: Mode d'utilisation des suppresseur	51
Figure 4.1: Différentes étapes d'un dispositif de prélèvement d'aérosols	57
Figure 4.2: Schéma général de dichotomous	60
Figure 5.1: Schéma d'un système de chromatographie ionique	68
Figure 5.3: Courbe d'étalonnages des anions analysés	76
Figure 6.1 :Bilans cationiques dans différentes stations de prélèvements	83
Figure 6.2 :Bilan anionique.....	84
Figure 6.3 :Concentration moyenne de fluorure suivant les sites de prélèvement.....	86
Figure 6.5: Destruction de l'ozone par les CFC	87
Figure 6.6 :Concentration moyenne de chlorure suivant les sites de prélèvement	89
Figure 6.7 :Concentration moyenne des Nitrates suivant les sites de prélèvement	91
Figure 6.8 :Concentration moyenne des sulfates suivant les sites de prélèvement.....	93
Figure 6.9 :Concentration moyenne des ions potassium suivant les sites de prélèvement. 96	96
Figure 6.10 :Concentration moyenne des ions magnésium suivant les sites de prélèvement.....	97
Figure 6.11 :Concentration moyenne des ions calcium suivant les sites de prélèvement... 99	99

INTRODUCTION

Les aérosols sont des particules liquides ou solides en suspension dans l'air.

L'atmosphère est un milieu de transfert de matières particulières soit émise directement par des sources naturelles (mer, sols, volcans) ou liées aux activités humaines (industrie, chauffage, incinération d'ordures ménagères...), soit formée secondairement par la conversion gaz-particule.

La composante massique des particules est associée au système NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ . Ce système représente à lui seul 30 à 50 % de la masse particulaire totale (Finalyson – pihs et pihs, 200). La deuxième composante des aérosols fins est la matière organique. Cette composante représente typiquement 10 à 30 % de la masse particulaire totale au-dessus des surfaces continentales (Seinfeld et Apandis, 1997). Cet aérosol organique peut être primaire ou secondaire.

Les propriétés physiques et chimiques des aérosols, notamment la distribution en masse, le comportement hygroscopique (et donc la capacité de la particule à agir comme noyaux de condensation nuageuse), l'acidité, la réactivité chimique et les propriétés radioactives, dépendent étroitement de la formation des aérosols (organiques ou inorganiques)

Malgré l'impact potentiel considérable des aérosols sur l'environnement et la santé, les connaissances relatives à leur formation, leur composition et leur évolution restent parcellaires.

L'objectif de cette étude est basé sur “ La détermination quantitative des ions majeurs solubles dans l'eau d'aérosols de la ville d'Antananarivo, en utilisant la méthode d'analyse par chromatographie ionique ”.

Pour atteindre cet objectif, ce travail se divise en six

chapitres :

- Le chapitre I traitera la généralité sur les aérosols (propriété physico-chimique)
- Le chapitre II sera consacré à l'étude de la généralité sur les ions.
- Le Chapitre III sera centré sur la théorie de la chromatographie ionique
- Le Chapitre IV expliquera la méthode de prélèvement des aérosols.

- Le Chapitre V sera basé sur la méthode de préparation des échantillons et d'analyse par chromatographie ionique.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre VI) de ce mémoire sera base sur l'exploitation des résultats afin d'avoir une bonne compréhension de la qualité des aérosols dans la ville d'Antananarivo.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : THEORIE SUR LES AEROSOLS

I.1 Généralités

Les aérosols sont des constituants majeurs de l'atmosphère. Inventé par l'allemand Schmouss en 1920, le mot "aérosol" désigne la suspension des particules solides, liquides ou les deux dans un milieu gazeux (air dans la pluspart des cas). En général, il correspond à des particules de dimensions de l'ordre de nanomètre à 100 μm et de masses comprises entre 10^{-18} à 10^{-9} μg [2]. Physiquement, l'aérosol est un système diphasique formé par des particules et le gaz porteur. Mais dans la pratique "aérosol" est synonyme de "particule".

Les aérosols jouent un rôle important dans la modification des conditions de vie sur la terre. En effet, les aérosols interviennent dans des nombreuses problématiques environnementales, dont la variabilité climatique, la qualité de l'air, la réduction de la visibilité, les régimes hydrogéologiques etc... Ils peuvent être nocifs pour la santé humaine. Ses effets semblent moins connus sur les impacts sanitaires et pourtant leurs conséquences ne sont pas négligeables. En fait, la science des aérosols est maintenant devenue une grande science "alimentée par d'importants investissements financiers ayant des retombés économique conséquences [3].

Son domaine touche la physique, la chimie et de plus en plus depuis quelque années, la biologie avec ce que l'on appelle les bio aérosols.

Mais quelles que soient leur origine et leur nature, il est connu que le comportement des aérosols dépend très fortement de leurs propriétés physico-chimique. C'est pourquoi nous allons en développer les principales caractéristiques.

Environ 3 milliards de tonnes des particules sont injectés chaque année dans l'atmosphère par des processus naturels (éruption volcanique, érosions du sol, embruns océaniques...) ou par l'activité humaine (circulation automobile, activités industrielles, feux...)[3].

Il est donc utile de rappeler les différentes sources d'aérosols ainsi que leurs effets dans l'environnement (climat, santé humaine), avant de passer aux caractéristiques physico-chimiques.

I.2 Présentation des différentes sources d'aérosol

Il existe deux sources d'aérosols dans l'atmosphère :

- Sources naturelles ,

Sources anthropiques ,

I.2.1 Sources naturelles

Elles proviennent essentiellement de l'érosion du sol. Il est dispersé dans l'atmosphère sous l'action du vent. Cet aérosol est principalement constitué d'oxyde métallique, d'allumino-silicates et de débris de plantes d'humus. Cette source est appellée souvent la sources terrigene.

□ L'aérosol marin :

Il est produit par le spray océanique. Des gouttes d'eau chargées des sels marins s'évaporent et conduisent à la formation des cristaux solides. Il est constitué bien sûr de chlore et de sodium mais aussi de sulfate et de nitrate.

L'aérosol marin ne contient qu'une faible quantité de composé organique.

□ L'aérosol biogénique

L'aérosol biogénique provient d'une part de l'émission directe d'hydrocarbure lourd par les plantes et les arbres et d'autre part de l'oxydation atmosphérique d'hydrocarbure biogénique plus léger comme l'isoprène. Cet aérosol est donc quasi exclusivement organique, même si on trouve aussi du potassium.

□ L'aérosol volcanique

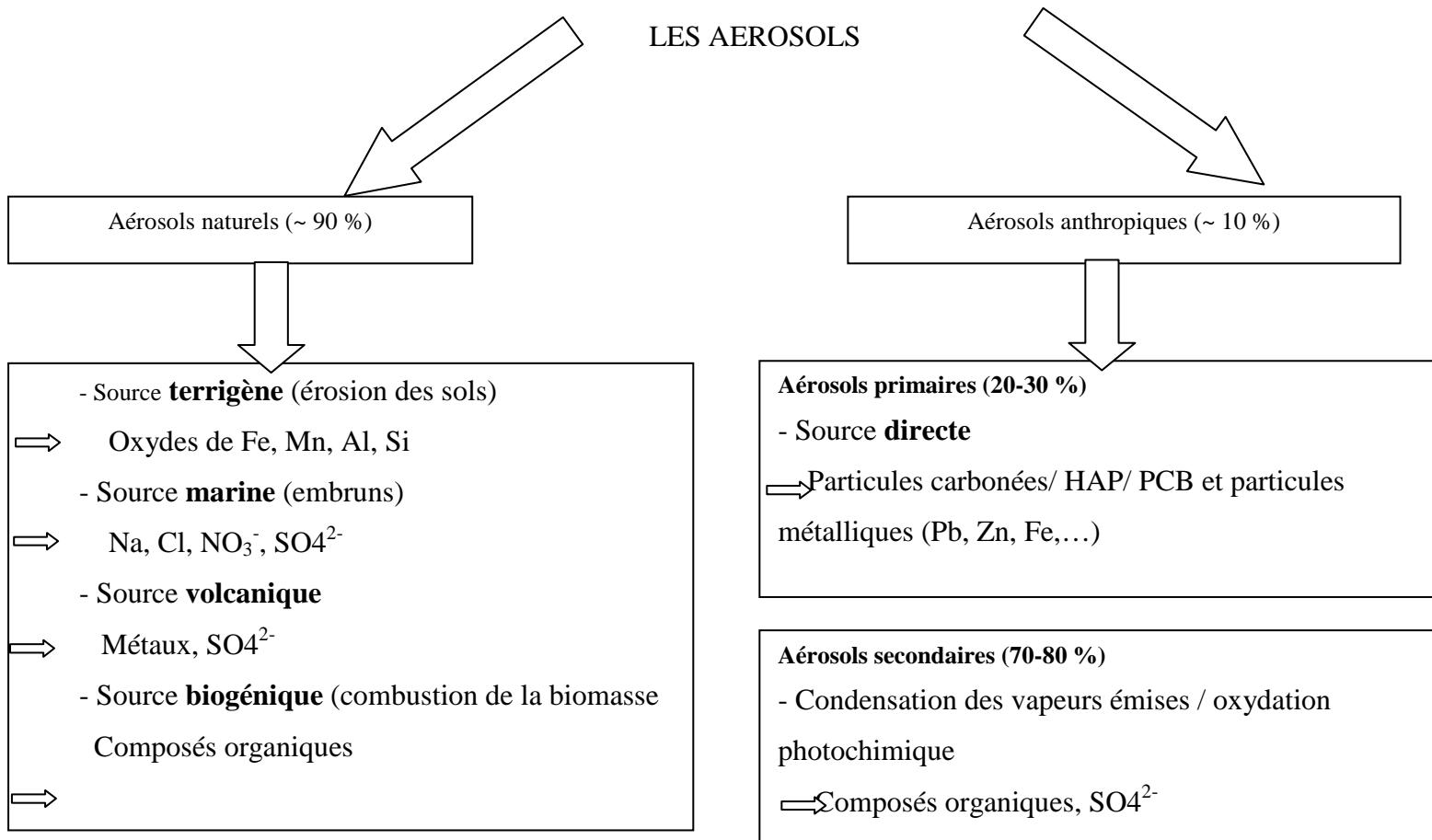
L'aérosol volcanique est injecté dans l'atmosphère, au moment de l'explosion du volcan. Il est constitué de métaux et de sulfates provenant de la conversion de SO₂ gazeux, émis en abondance par les volcans. Cet aérosol se retrouve principalement dans la stratosphère.

I.2.2 Sources anthropiques

L'aérosol provenants des sources anthropiques par des activités humaines (véhicules, les industries, les incinérations des ordures, les chauffages,....) dans l'atmosphère. Lorsque l'aérosol est émis directement sous forme solide c'est un

aérosol **primaire**. Si sa présence dans l'atmosphère provient de la photo oxydation, il est un aérosol **secondaire**

- **L'aérosol primaire** est constitué de particules carbonées, (élémentaires ou organique), de particules métalliques (Pb, Zn, Fe...) ou d'alcanes et d'esters en chaîne longue directement émise sous forme solide.
- **L'aérosol secondaire** est constitué par des particules formées à partir de la conversion de gaz comme le dioxyde de soufre (SO_2) et le dioxyde d'azote(NO_2) en sulfate (SO_4^{2-}) et nitrate (NO_3^-) respectivement.



Source : Masclet et Cachier Analusis Magazine 26 (1998) M 11- M 17

I.3. L'effet sur l'environnement de la pollution atmosphérique

En dehors de leurs effets sur la santé les particules interviennent dans de nombreuses problématiques environnementales, dont le changement climatique, la formation d'ozone troposphérique, la réduction de la visibilité et les régimes hydrogéologiques.

I.3.1 L'effet sur le climat

Deux paramètres sont à prendre en compte pour comprendre l'influence de l'aérosol sur le climat [4] :

Les effets directs : ce sont les propriétés de dispersion et d'absorption par les aérosols des rayonnements solaires incidents et des rayonnements infrarouges refléchis qui interviennent.

Les effets indirects : les aérosols interviennent par l'intermédiaire d'autres facteurs de l'équilibre radiatif du globe, et principalement les différents types de nuages

I.3.1.1 Effets directs des aérosols sur l'équilibre radiatif du globe.

Les aérosols ont la capacité d'absorber ou de réfléchir une fraction des radiations infrarouges émises par la terre en réponse au rayonnement solaire [4]. Pour chaque cas d'espèce, le comportement des particules considérées dépendra principalement des paramètres suivants : leur composition chimique, l'humidité ambiante, leur état de mélange et leur localisation dans l'atmosphère.

I.3.1.2 Effets indirects des aérosols sur l'équilibre radiatif du globe

Les effets indirects des aérosols font intervenir une interaction avec les nuages. Ils sont généralement classés en deux catégories.

Le premier effet indirect des aérosols se traduit, pour les nuages avec lequel ils interagissent, par une augmentation de pouvoir de dispersion des rayons solaires incidents (augmentation de l'albédo). Ce phénomène provient du fait que les particules, se comportent comme des noyaux de condensation supplémentaires, vont provoquer une réduction de la taille des gouttelettes des nuages, et entraîner une extension de la couverture nuageuse.

Le second effet indirect : est analogue, et est lié à une augmentation de la durée de vie des nuages, conduisant donc à la réflexion vers l'espace d'une plus grande fraction des rayonnements solaire incidents.

I.3.2 Effets sur la santé [3] [4]

On présente les impacts, sur la santé, des différents composés polluants émis dans l'atmosphère. Les effets des principaux polluants sur l'homme sont :

Poussières : les poussières provoquent des irritations des voies respiratoires. Les poussières ont sur l'environnement un impact direct visuel et un impact indirect du fait de l'association particules – polluants.

Métaux lourds : chaque métal a des effets spécifiques sur la santé humaine. Ainsi le mercure, sous la forme de méthylmercure, s'accumule dans la chaîne alimentaire avec un facteur de concentration de l'ordre de 10^8 à 10^7 . Le plomb organique perturbe fortement le système nerveux et le plomb métal peut conduire au saturnisme. Le cadmium est répertorié comme très toxique. Le zinc et ses sels sont à l'origine des problèmes respiratoires et intestinaux. Le nickel et le beryllium provoquent des allergies cutanées. Le zinc et ses sels sont à l'origine des problèmes respiratoires et intestinaux.

Oxydes de soufres (SO_X) : des études épidémiologiques montrent que l'impact le plus important concerne d'abord les enfants. En effet, des maladies respiratoires chroniques peuvent se développer, et sont par la suite aggravées par l'usage du tabac ou par des conditions de travail spécifiques.

Oxydes d'azote (NO_X) : en terme de toxicité chronique, le dioxyde d'azote NO₂ est quatre fois plus toxique que le monoxyde d'azote NO et dix fois plus toxique que le monoxyde de carbone CO. L'effet de NO_X sur les êtres humains ou les animaux est relativement bien connu. NO réduit l'oxyhémoglobine en méthémoglobine qui n'est pas capable de fixer l'oxygène. Le sang ne pouvant alors plus véhiculer l'oxygène, il s'ensuit une cyanose.

NO₂ provoque aussi une modification des tissus des poumons et est alors à l'origine d'emphysème pulmonaire.

Oxydes de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz asphyxiant. En effet, il se fixe sur l'hémoglobine du sang (myoglobine, ferroprotéines) pour former un composé relativement stable : la carboxyhémoglobine. Très souvent, la production de CO est liée à une raréfaction de l'oxygène provoquant des troubles cardiaques. On peut noter aussi des problèmes au niveau des tissus aortiques ou encore des artères.

Dans un local confiné, la toxicité directe du CO₂ sur l'être humain est très faible par rapport à la valeur recommandée de l'OMS (1000ppm).

I. 4 Dynamique des aérosols dans l'atmosphère

I.4.1 Transport des aérosols dans l'environnement

Par convection, les particules quittent les basses couches de l'atmosphère et montent en altitude (2 à 4 km d'altitude). Elles sont dispersées et diluées et sont transportées sur de très longues distances. Le parcours est inversement proportionnel à la taille des particules.

Les grosses particules (> 5 µm) sédimentent très rapidement et ne vont pas au-delà de 500 km. Toutefois, lors des événements particuliers comme les fronts atmosphériques tropicaux, elles peuvent voyager beaucoup plus loin.

Les fines particules présentées dans le mode “ accumulation ” ont des tailles voisines de 0,1 µm. Elles peuvent être transportées sur de longues distances et même faire le tour de la terre.

La vie de l'aérosol est caractérisée par son temps de résidence atmosphérique.

I.5. Propriétés physiques des aérosols

I.5.1. Rappels de théorie cinétique de gaz

Les particules d'aérosols sont en suspensions dans un gaz, et certaines sont de très faibles dimensions, de sorte que par suite du choc des molécules sur les particules d'aérosols, elles sont tout comme ces dernières, soumises à des mouvements Browniens. Sous certaines conditions, on peut donc leur appliquer les lois de la théorie cinétique des gaz.

I.5.1.1. Milieu ne comportant qu'une seule sorte de molécules

On est conduit à admettre trois hypothèses :

- Les molécules sont toutes, identiques, sphériques ;
- Leur répartition obéit aux lois du hasard et leur nombre est constant dans un volume donné ;
- Les mouvements des molécules sont rectilignes et uniformes et leurs chocs sont élastiques.

Selon la loi de distribution des vitesses, la relation correspondant à la distribution maxwel-Boltzman des vitesses s'écrit :

$$dn = \frac{n}{2\sqrt{n}} \left(\frac{2m}{K_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2K_B T} \right) dV \quad (1-1)$$

Avec dn : le nombre par unité de volume, de molécules dont le module de vitesse est compris entre V et $V+dV$.

$$K_B \text{ constante de Boltzmann. } K_B = \frac{R}{N} \quad (1-2)$$

En théorie cinétique des gaz, on a l'habitude de considérer trois vitesses statistiques :

- **La vitesse moyenne V :**

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} \quad (1-3)$$

- **la vitesse quadratique moyenne :**

$$V_q = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}} \quad (1-4)$$

- **la vitesse la plus probable V_p** qui correspond au maximum de la courbe dn/dv :

$$V_p = \sqrt{\frac{2K_B T}{m}} \quad (1-5)$$

On remarque que : $V_p < V < V_q$

Flux de particules

C'est le nombre ϕ de particules traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps : on montre [3] que :

$$\phi = n \frac{\bar{V}}{4} \quad (1-6)$$

De dimensions $L^{-2}T^{-2}$

I.5.1.2. Libre parcours moyen

Au cours de chaque collision supposée élastique, les molécules rebondissent, leur vitesse change en grandeur et en direction. De ce fait, la trajectoire d'une molécule est une ligne brisée dont les différentes portions rectilignes ont des grandeurs et des directions variables. Chacun de ces segments est le libre parcours de la molécule entre deux chocs, leur moyenne arithmétique étant le libre parcours moyen λ_m .

Il est défini par la relation [4].

$$\lambda_m = \frac{1}{n \pi d_m^2 \sqrt{2}} \quad (1-7)$$

Avec d_m : diamètre de la molécule

n : nombre total de molécules par m

Le nombre Z de chocs subis chaque seconde, par une molécule est :

$$Z = \frac{V}{\lambda_m} = \frac{Vq}{\lambda_m} \quad (1-8)$$

On peut appliquer ces notions à des particules aérosols en suspensions dans le gaz et animées du mouvement Brownien.

I.5.1.3 Milieu constitué de deux sortes molécules (ou particules)

Nous allons maintenant considérer un milieu renfermant deux sortes de molécules (ou particules) A et B, de concentrations respectives n_A et n_B . on suppose toujours que la température est uniforme et que les chocs sont parfaitement élastiques, que l'on a affaire à des sphères rigides sans interaction à distance que le mélange est homogène et que chacun des deux constituants est en équilibre , de sorte que les distributions des vitesses sont maxwelliennes.

I.5.1.3.1 Libre parcours moyen

Les libres parcours moyens de chaque molécule sont [4] :

$$\lambda_A = \left[\sqrt{2} \pi n_A \sigma^2 + \pi n_B \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + \frac{m_A}{m_B}} \right]^{-1} \quad (1-9)$$

$$\lambda_B = \left[\sqrt{2} \pi n_B \sigma_B^2 + \pi n_A \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + \frac{m_A}{m_B}} \right]^{-1} \quad (1-10)$$

avec m : masse de la molécule

$$\sigma : \text{diamètre } (\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2})$$

I.5.2. Coefficient de diffusion des aérosols

□ Diffusion mutuelle :

Considérons un aérosol B en suspension dans un gaz formé de molécules A.

Le coefficient de diffusion des particules B dans le gaz A s'écrit [4] :

$$D_{AB} = \frac{3}{8} \lambda_B \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{K_B T}{m_B}} \left(\frac{m_A + m_B}{m_A} \right) \quad (1-11)$$

Avec λ_B : libre parcours moyen des particules de masse m_B

K_B : constante de Boltzmann,

T : température absolue,

m_A : masse d'une molécule de gaz

□ Mobilité dynamique

Si, sous l'action d'une force f , une particule de diamètre $d \geq 1 \mu\text{m}$ ayant vitesse V , sa mobilité dynamique est définie par :

$$B = \frac{\vec{v}}{\vec{f}} \quad (1-12)$$

avec f : la force de résistance totale qui agit sur la particule.

C'est une quantité scalaire de dimension M^{-1}T

□ Temps de relaxation

Il s'agit d'un paramètre très important de la physique des aérosols qui dépend des propriétés de la particule (masse volumique et diamètre) et du gaz porteur (viscosité et masse volumique)

On montre[3] que si m est la masse de l'aérosol de mobilité dynamique B : le temps de relaxation de l'aérosol s'écrit :

$$\tau = mB \quad (1-13)$$

On peut définir la distance d'arrêt S d'un aérosol de vitesse initial V_0 par

$$S = \tau V_0 = mB V_0 \quad (1-14)$$

I.5.3. Equation de diffusion. Lois de FICK

Dans un gaz renfermant des aérosols, le mouvement brownien tente de rendre la concentration $n(Z)$ uniforme dans tout le volume gazeux, de sorte que les particules vont se déplacer des régions de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations, suivant les deux lois de la diffusion appelées lois de FICK.

La première de ces lois fournit le flux φ de particules se déplaçant de la zone de forte concentration vers celles de faibles concentrations, soit :

$$\varphi = -D \frac{dn}{dz} \quad (1-15)$$

Avec dn/dz est le gradient de la concentration normal à la surface d'unité

D : coefficient de diffusion des aérosols (m^2, s^{-1})

La seconde loi de FICK, qui fait intervenir le temps t dans un espace tridimensionnel (X, Y, Z) s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n = \nabla^2 n \quad (1-16)$$

Avec $\Delta = \nabla^2$ opérateur laplacien

I.6. Sédimentation des aérosols

Nous étudions dans ce cas le mouvement des particules sous l'action de la pesanteur. En physique des aérosols, on utilise très souvent des vitesses de chute, des

vitesses de translation de particules chargées électriquement soumises à l'action d'un champ électrique, conduisant à des vitesses limites

On admet un certain nombre d'hypothèses simplificatrices [1]

- Les seules forces susceptibles d'agir sur un aérosol sont, d'une part les forces extérieur (la force de pesanteur), d'autre part la résistance du milieu quand la particule est en mouvement ;
- La particule est sphérique ;
- Dans certains cas, on néglige les interactions entre aérosols.

On caractérise la continuité du milieu par rapport à la particule de rayon r_p à l'aide d'un nombre sans dimension, le nombre de Knudsen :

$$K_n = \frac{\lambda_g}{r_p} \quad (1-17)$$

Avec : λ_g : libre parcours moyen des molécules de gaz porteur.

I.6.1. Fluide continu Régime laminaire $Kn \ll 1$

▪ Loi de Stokes

On suppose, que la vitesse V_p de l'aérosol est suffisamment faible pour que le mouvement du fluide puisse être considéré comme laminaire, la résistance du milieu au mouvement a pour expression.

$$F = 6\pi\eta r_p V_p \quad (1-18)$$

Avec η : viscosité dynamique de fluide

Une particule de rayon r_p , tombant sous le seul effet de son poids et de vitesse initiale nulle, atteint sa vitesse limite de chute V_1 lorsque \vec{F} équilibre la pesanteur, soit, en tenant compte de la poussée d'Archimède, quand :

$$6\pi\eta r_p V_1 = \frac{3}{4} \pi r_p^3 g(\rho_p - \rho_g) \quad (1-19)$$

D'où

$$V_1 = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} (\rho_p - \rho_g) r_p^2 \quad (1-20)$$

Avec : V_1 : vitesse limite de chute des particules

η : viscosité de fluide

g : accélération de la pesanteur ρ_p et ρ_g : masse volumique de la particule et du gaz porteur.

I.6.2. Domaine Intermédiaire ($K_n=1$) Formule de MILLIKAN

Dans ce cas, le rayon r_p des aérosols étant du même ordre de grandeur que la libre parcours moyen λ_g des molécules du gaz porteur, le milieu ne peut plus être considéré comme continu.

Si la vitesse V_p de l'aérosol est nettement inférieure à la vitesse moyenne d'agitation thermique on adopte une solution empirique pour la force du résistance du

$$\text{milieu : } F = \frac{6\pi\eta r_p V_p}{\phi(K_n)} \quad (1-21)$$

La fonction $\Phi\left(\frac{\lambda_g}{r_p}\right) = \Phi(kn)$ peut se développer en série sous la forme :

$$\Phi(kn) = 1 + A_1 K_n + A_2 K_n^2 + A_3 K_n^3 + \dots \quad (1-22)$$

avec :

A_1, A_2, A_3 , Constantes

Dans le domaine de Millikan, utilise une expression exponentielle à trois constantes adimensionnelles A, b et Q .

$$C_c = \Phi(K_n) = 1 + Ak_n + QK_n e^{-\frac{b}{K_n}} \quad (1-23)$$

Formule de Millikan – Cunningham [4] [5]

Dans ce cas, la vitesse limite de chute de particule de rayon r_p s'écrit :

$$V_l = \frac{2}{9} \frac{r_p g}{\eta} C_c \quad (1-24)$$

C_c s'appelle le facteur de correction de Cunningham.

I.6.3 Domaine moléculaire ($K_n > 1$)

Dans ce cas, les particules de vitesse V_p sont soumises au mouvement brownien.

La force de résistance s'écrit :

$$F = V_p \frac{K_B T}{D} \quad (1-25)$$

Avec

D : Coefficient de diffusion de l'aérosol

Vp : Vitesse de l'aérosol

I.6.4. Nombres adimensionnels utilisés en physique des aérosols

□ Nombre de Péclet

Un aérosol peut se déplacer, soit grâce à la diffusion, soit en suivant les mouvements du fluide (convection). Afin de marquer les limites de la diffusion et de la convection, on définit un nombre sans dimension, le nombre de Péclet,

$$P_e = \frac{\mu_0 L}{D} \quad (1-26)$$

Avec

μ_0 : Vitesse moyenne du gaz porteur,

L : grandeur caractéristique,

D : coefficient de diffusion des particules

Le nombre Péclet est très utilisé dans la théorie relative à la filtration des aérosols.

□ Nombre de Stokes :

Le mouvement curviligne d'un aérosol est caractérisé par un nombre sans dimensions, le nombre de Stokes St. C'est le rapport entre la distance d'arrêt de la particule ($S = \tau V_l$) et une dimension caractéristique de l'obstacle, soit :

$$St = \frac{S}{d_c} \quad (1-27)$$

Avec $S = \tau V_l$: la distance d'arrêt de la particule

d_c : dimensions caractéristiques de l'obstacle

I.7. Phénomènes de thermophorèse, photophorèse, diffusionphorèse

I.7.1. Thérmophorèse

La thermophorèse est le phénomène suivant lequel les aérosol sont repoussés par les corps très chauds [Tyndall]. La particule se déplace dans le direction de température décroissantes.

Nous distinguons deux cas ;

1^{ère} cas où $r_p >> \lambda_g$ ($Kn \ll 1$)

Si ∇T_∞ désigne ce gradient de température loin de la particule d'aérosol de rayon r_p , celle-ci subit une force \vec{F} donné par [5] :

$$\vec{F} = -6\pi\eta r_p \frac{2Kg^2}{2K + K_p} \frac{\vec{\nabla}T_\infty}{5P} \quad (1-28)$$

Avec :

η : Viscosité dynamique du gaz porteur,

Kg : conductivité thermique du gaz porteur,

K_p : conductivité thermique de la particule,

P : pression du gaz.

et la vitesse de thermophorèse s'écrit alors :

$$\vec{V}_{th} = -\frac{2Kg^2}{2Kg + K_p} \frac{\vec{\nabla}T_\infty}{5P} \quad (1-29)$$

2^{ème} cas où ($Kn > 1$)

La force thermophorèse s'écrit alors :

$$\vec{F} = -\frac{4r_p^2}{T} \lambda g P \vec{\nabla}T_\infty \quad (1-30)$$

On aboutit ainsi à une vitesse de thermophorèse :

$$\vec{V}_{th} = -0,37 \frac{\lambda_g}{T} V_m \vec{\nabla}T_\infty \quad (1-31)$$

Avec

T : température absolue de l'aérosol,

V_m : vitesse moyenne d'agitation thermique des molécules du gaz porteur gaz-particules.

I.7.2. Photophorèse

On s'aperçoit que si on fait arriver un rayon lumineux sur des aérosols, ceux-ci peuvent, suivant les cas, être attirés ou repoussés.

Toute apparition d'une distribution non uniforme de la température sur la surface d'un corps en suspension dans un gaz à une pression donnée donne naissance à une force radiométrique. Lorsque ces inégalités de température se développant à l'intérieur de la particule sont dues à la lumière, on dit qu'il y a **photophorèse**.

Si $K_n \gg 1$, à faible pression, Rubinowitz calcule que le module de la force radiométrique est :

$$F = BP\Delta T \text{ avec } B = \frac{\pi}{24} \alpha_T \frac{d_p^2}{T} \quad \text{d'où } F = \frac{\pi}{24} \alpha_T \frac{d_p^2}{T} P \Delta T \quad (1-32)$$

Avec :

ΔT : différence de température entre la face chaude et la face froide,

$d_p = 2rp$ diamètres de la particule,

p : pression du gaz support,

α_T : coefficient d'accommodation thermique,

T : température moyenne de l'aérosol

Si $K_n \ll 1$;

$$F = \frac{A}{P} \Delta T \text{ avec } A = \frac{3}{2} \pi \eta^2 \frac{R}{M} \quad (1-33)$$

Où

M : Masse molaire du gaz support,

η : viscosité dynamique du gaz support

R : constante molaire des gaz.

I.7.3. Diffusionphorèse

C'est le phénomène suivant lequel les particules d'aérosol en suspension dans un mélange de gaz à température et pression uniforme, mais ce mélange non homogène, se déplace sous l'action des gradients de concentration de différents constituants du mélange.

Si $Kn \gg 1$, on calcule, dans le cas d'un mélange binaire, une vitesse de diffusionphorèse donnée par la relation :

$$V_D = - \frac{M_1^{1/2} - M_2^{1/2}}{\gamma_1 M_1^{1/2} + \gamma_2 M_2^{1/2}} D \nabla y \quad (1-34)$$

Avec :

M_i : Masses molaires des gaz, Fractions molaires,

y_i : Fraction molaire

D : coefficient de diffusion molaire mutuel de deux composant,

∇y : gradient de la fraction molaire loin de la particule.

I.8. Coagulation des aérosols

La coagulation des aérosols est le processus d'adhésion ou de fusion d'une particule d'aérosol avec un autre.

Ce processus conserve la masse des particules, mais en diminue le nombre. Les particules entrent en collision par différents processus physico-chimiques liés :

- au mouvement Brownien
- à la turbulence
- au gradient de vitesse dans l'air (en flux laminaire)
- à la sédimentation des grosses particules
- à la composition chimique des particules (forces ioniques etc...)

I.8.1. Coagulation thermique

Dans ce cas nous serons amenés à considérer différentes théories suivant les valeurs du nombre de Knudsen (Kn) :

$$K_n = \frac{\lambda_g}{r_p} \quad (1-35)$$

1.8.1.1. Cas d'un aérosol monodispersé

Expression du coefficient de coagulation dans le domaine de stockes ($K_n < 1$)

Le coefficient de coagulation K est défini par le nombre de chocs qui se produisent par centimètre cube et par seconde, d'une particule par centimètre cube.

En physique des aérosols K_n s'exprime habituellement en $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

□ 1^{er} Cas $K_n < 1$

Le coefficient de coagulation s'écrit :

$$K_1 = \frac{4K_B T}{3\eta} \quad (1-36)$$

Avec : η : viscosité dynamique du gaz porteur

K_B : Constante de Boltzmann

□ 2^{ème} Cas $K_n = 1$

Dans ce cas on multiplie K_1 par C_c coefficient de correction de Coningham.

$$K_2 = K_1 C_c \quad (1-37)$$

En effet K_2 augmente lorsque le rayon de l'aérosol diminue.

□ Cas où $k_n > 1$

Nous calculons dans le cas des aérosol très fins ($r_p < 10^{-2}$) [5], le coefficient de coagulation peut s'exprimer par :

$$K_3 = 8\pi D r_p \beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{\frac{2r_p}{2r_p + \delta} + \frac{\pi \lambda_p}{2r_p \sqrt{2}}} \quad (1-38)$$

I.8.1.2. Cas d'un aérosol bidispersé

On suppose maintenant qu'au début de la coagulation, on se trouve en présence de deux sortes de particules de rayon différent r_{p_1} et r_{p_2}

On distingue trois Cas :

□ 1^{ère} Cas Domaine de Stokes (r_{p1} et $r_{p2} \gg \lambda_g$)

Le coefficient de coagulation K_{12} des particules de rayon r_{p1} avec celle de rayon r_{p2} s'écrit [5] :

$$K_{12} = \frac{2K_B T}{3\eta} (r_{p_1} + r_{p_2}) \left[\frac{C_c(r_{p_1})}{r_{p_1}} + \frac{C_c(r_{p_2})}{r_{p_2}} \right] \quad (1-39)$$

Avec $C_c(r_{pi})$ coefficient de correction de cuningham pour r_{p1} ou r_{p2}

η viscosité dynamique du gaz porteur

□ 2^{ème} Cas domaine intermédiaire ($\lambda_g = r_p$)

Le Coefficient de coagulation s'écrit :

$$K_{12} = 8\pi(D_1 + D_2)(r_{p_1} + r_{p_2})\beta \quad (1-40)$$

Avec β : Voir ANNEXE I

Domaine moléculaire ($r_{pi} < 10^{-2}$ μm)

$$\text{Dans ce cas, } K_{12} = \pi(r_{p_1} + r_{p_2})^2 \sqrt{\frac{6K_B T}{\rho} \left(\frac{1}{r_{p_1}^3} + \frac{1}{r_{p_2}^3} \right)} \quad (1-41)$$

I.8.3. Influence de la coagulation sur la granulométrie d'un aérosol

1^{ère} Cas Aérosol initialement monodispersé

Si la concentration particulaire n varie uniquement à la suite d'un choc entre deux aérosols, on peut admettre que le nombre "dn" de ces derniers qui disparaissent, par coagulation, pendant le temps dt dans l'unité de volume, est proportionnel à n^2 , on écrit :

$$dn = -K n^2 dt \quad (1-42)$$

Avec K coefficient de coagulation

En intégrant, si $n=n_0$ au temps $t = 0$, la concentration n au temps t est donnée par :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K t \quad (1-43)$$

2^{ème} Cas d'un aérosol polydispersé

Soit K_{ij} le coefficient de coagulation de la particule de rayon r_{pi} avec celle de rayon r_{pj} et n_p la concentration des particules p-uples obtenue par la coagulation de particule unitaire à l'instant t

Dans ce cas, le taux de formation des particule P-uples s'écrit donc :

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{n=p-1} K_{nK} n_n n_K - n_p \sum_{n=1}^{\alpha} K_{np} n_n \quad (1-44)$$

Avec n_n : concentration des particules n-uples ;

n_k : concentration des particules de k-uples, tel que $p = n+k$

C'est l'équation de coagulation

I.9. Propriétés électriques des aérosols

D'une façon générale, le comportement d'un aérosol est souvent perturbé si les particules sont électriquement chargées. Il est donc particulièrement important de le connaître. Nous considérons un aérosol constitué par un ensemble de particules initialement chargées ou neutres, soumises à l'action des petits ions des deux signes différentes (milieu ionisé bipolaire)

I.9.1. Equations générales

On suppose que les particules se trouvent dans un milieu gazeux ionisé de façon permanente et uniforme, à raison de q paires de petits ions, positifs et négatifs, produites chaque seconde par unité de volume. Une partie des petits ions disparaît par recombinaison, et le reste se fixe sur l'aérosol.

Par définition

$$N = N_0 + \sum_{p=0}^{\alpha} (N_p^+ + N_p^-) \quad (1-45)$$

Avec

N_0 : Concentration des particules neutres,

N_p^+ et N_p^- : concentration des particules portant p charges positives et P charge négatives

N nombre total de particule présente par unité de volume.

En faisant le bilan de ce qui est créé et de ce qui disparaît par unité de volume, on aboutit aux relation suivantes [1]

Pour les petits ions :

$$\frac{dn^+}{dt} = q - \alpha n^+ n^- + n^+ \left[\beta_0^+ N_0 + \sum_{p=1}^{\infty} (\beta_{1,p}^+ N_p^+ + \beta_{2,p}^+ N_p^-) \right] \quad (1-46)$$

$$\frac{dn^-}{dt} = q - \alpha n^- n^+ - n^- \left[\beta_0^- N_0 + \sum_{p=1}^{\infty} (\beta_{2,p}^- N_p^+ + \beta_{1,p}^- N_p^-) \right] \quad (1-47)$$

Avec : β_0^+ et β_0^- coefficients de fixation des petits ions positifs et négatifs sur les particules neutres.

$\beta_{1,p}$ et $\beta_{2,p}$ sont respectivement, les coefficients de fixations des petits ions sur des particules portant P charge de même signe et p charge de signe contraire

α : paramètre de taille

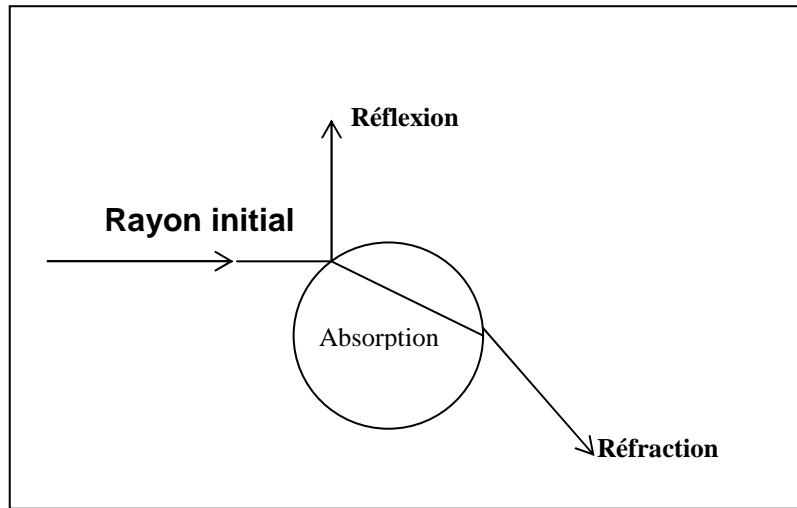
En Physique des aérosols, on exprime généralement le coefficient α et β en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

I-10 Propriétés optiques des aérosols

Les propriétés optiques des aérosols sont la cause d'un certain nombre de phénomène atmosphériques spectaculaire, comme les halos et couronnes, les arcs en ciels ou les couchers de soleil magnifiquement colorés. Elles provoquent aussi la diminution de la visibilité lors de fortes pollutions particulaire de l'atmosphère.

I.10.1 Absorption de la lumière par les aérosols

L'action des aérosols sur la lumière peut se traduire par plusieurs effets : absorption d'une partie de la lumière, réflexion ou diffraction du faisceau (figure 1).



Interaction de la lumière sur les aérosols

Soit un milieu renfermant n particules dans une unité de volume. L'intensité I de la lumière est le flux d'énergie par unité de surface. Si I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I celle de la lumière ayant traversé le milieu ; on a la relation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-nC_{ext}L) = \exp(-\tau L) \quad (1-48)$$

Avec

$\frac{I}{I_0}$: est la transmittance

L : épaisseur du milieu supposé homogène,

C_{ext} : énergie lumineuse retirée par absorption et diffusion.

C'est la loi de Lambert.

$\tau = nC_{ext}$ s'appelle la turbidité.

I.10.2. Diffusion de la lumière par les aérosols

La diffusion de la lumière par un aérosol peut être simple, ou multiple, élastique ou inélastique.

En Physique des aérosols, on ne considère que la diffusion simple et élastique.

□ **Diffusion de Rayleigh :**

Pour les particules de diamètre $d_p < 5.10^2$ microns, la loi de Rayleigh donne l'intensité $I(\theta)$ de la lumière diffusée dans la direction θ par rapport à la direction incidente, à la distance h de la particule [4] [5] :

$$I(\theta) = I_0 \cdot \frac{\pi^4 d_p^6}{8h^2 \lambda^4} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1-49)$$

avec :

m : étant indice réfraction constituant le matériaux

□ **Théorie de Mie ou Lorenz – Mie [4] [5]**

L'intensité de la lumière diffusée par une particule sphérique dans la direction faisant l'angle θ avec la direction incidente à la distance h est :

$$I(\alpha, \theta) = \frac{I_0 \lambda^2}{8\pi^2 h^2} [i_1(\alpha, \theta, m) + i_2(\alpha, \theta, m)] \quad (1-50)$$

avec

i_1 et i_2 sont les fonctions d'intensité de Mie de la lumière diffusée polarisée perpendiculairement à (i_1) et parallèlement à (i_2).

I.10.3 Réentraînement des particules fixées sur paroi

Les forces qui interviennent de façon prépondérante dans le réentraînement des aérosols fixés sur une paroi sont les forces de traînées et les forces de portance.

□ **Force de portance**

Dans le cas particulier où l'écoulement est limité par une paroi et où la particule se déplace le long de cette dernière, d'après Hall [5], la formule semi-empirique de la force moyenne de portance F_L (en Newtons) s'écrit:

$$F_L = 4,2 \rho v^2 (d_p^+)^{2,31} \quad (1-51)$$

Avec

d_p^+ diamètre adimensionnel de la particule de diamètre d_p définie par :

$$d_p^+ = \frac{V^* d_p}{\nu} \quad (1-52)$$

ρ masse volumique

ν Viscosité cinétique

V^* Vitesse de frottement

□ **Forces de traînée**

Lorsqu'un aérosol se déplace dans l'air, il subit, de la part de ce dernier, une force de résistance. Si l'écoulement est stable, cette force dite de traînée, est horizontale et parallèle à la surface. Cette force de traînée vaut (en newtons) :

$$F_D = 8,02 \rho \nu^2 (d_p^+)^2 \quad (1-53)$$

I.10.4. Condensation /Evaporation des aérosols liquides

Dans la nature, le processus le plus important de la formation des aérosols est la condensation de la vapeur sous forme de très petites particules liquides.

Le processus opposé à la condensation est l'évaporation.

I.10.4.1 Grossissement des gouttelettes

Une fois la gouttelette stable formée, son diamètre, pour une valeur donnée de S , est $d_p > d^*$. Elles a donc passé un seuil, et peut alors grossir par condensation.

Son grossissement dépend :

- du taux de saturation S ,

- de $d_p = 2r_p$;

- du nombre de knudsen $\frac{\lambda_g}{r_p}$.

□ Cas où $K_n > 1$

Dans ce cas, la croissance de la goutte est gouvernée par le taux de collision aléatoire des molécules de vapeur sur la goutte, donné par la théorie cinétique de gaz.

Le grossissement est :

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2M(P - P_g)}{\rho_p N_A \sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (1-54)$$

avec :

P : pression partielle de vapeur dans le gaz vecteur

p_g : pression partielle de vapeur à la surface de la goutte,

M : masse molaire du liquide,

ρ_p : Masse volumique

N_A : Nombre d' Avogadro, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

On voit, pour les particules ayant un rayon ($r_p < \lambda_g$), la vitesse de croissance est indépendante de leur taille.

□ Cas ou $Kn < 1$

Dans ce cas, la croissance n'est plus due aux chocs aléatoires de molécule, mais à leur diffusion sur la surface de la gouttelette ;

On peut écrire que :

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4D_V M_V (P - P_s)}{R_{GP} T \rho_p d_p} \quad (1-55)$$

avec

R : Constante molaire de gaz,

D_V : coefficient de diffusion de la molécule

M_V : masse molaire de la vapeur.

Dans ce cas la vitesse de croissance est inversement proportionnelle à sa taille.

□ Cas des particule de diamètre supérieur à $1 \mu m$

Pour des particules de diamètre d_p supérieur à $1 \mu m$, l'évaporation d'une goutte de rayon initial r_p peut être décrite par la relation :

$$r_p \frac{dr_p}{dt} = -\frac{D_V M_V P_g}{\rho_p R_{GP} T} \quad (1-56)$$

avec D_V : coefficient de diffusion de molécules du liquide volatile dans le gaz porteur,

M_v : masse molaire du liquide qui s'évapore

P_g : Pression de vapeur saturante au voisinage de la goutte.

Dans ce cas, on admet que la surface de la gouttelette est à la même température que le milieu ambiant.

I.10.5 Dépôt des aérosols

Après leur transport, les aérosols finissent par se redéposer soit par dépôt sec, soit par dépôt humide.

□ Dépôt humide

En présence de précipitations, les particules peuvent être incorporées dans les gouttes d'eau nuageuse et précipiter (phénomène appelé "rainout") ; elles peuvent par ailleurs être rabattues par les gouttes de pluie (washout"). L'appellation de dépôt humide est employée pour décrire cette première voie de dépôt vers des obstacles (couverture végétale).

□ Dépôt sec

En l'absence de précipitations, les particules peuvent être amenées par l'écoulement atmosphérique à proximité de la surface terrestre et s'y déposer sous l'action conjuguée des mécanismes physiques tels que, la diffusion brownienne, sédimentation, impaction, etc...

Le flux de dépôt s'écrit :

$$F_d = \frac{V_d}{H} C$$

Avec :

V_d = vitesse de dépôt

H : hauteur de la couche

C : concentration des particules (au niveau de référence dans l'atmosphère)

La vitesse de dépôt d'une particule s'écrit (Pendis et Seinfeld, 1998) :

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b V_s} + V_s \quad (1-57)$$

Avec :

Ra : résistance aérodynamique

Rb : résistance quasi laminaire

Vs : vitesse de sédimentation

La vitesse Vs est déterminée par la loi de Stokes et les résistances par les relations faisant intervenir le diamètre de la particule et des paramètres météorologiques.

I.11. La chimie des aérosols

Il est désormais établi que les activités humaines ont altéré, au cours du siècle écoulé, la composition chimique de l'atmosphère. Cela s'est traduit d'une part par une augmentation de la teneur en polluant gazeux et particulaires avec des impacts environnementaux, sanitaires mais aussi économiques et d'autre part, des concentrations de particules qui modifient les propriétés radioactives de l'atmosphère et donc le climat terrestre.

Les aérosols jouent un rôle très important sur la chimie de l'atmosphère et aux problèmes de changement climatique. Enfin, ils sont susceptibles de catalyser certaines réactions entre les composés gazeux et peuvent ainsi altérer le bilan de ces espèces dans l'atmosphère. Il est donc devenu nécessaire de comprendre et de pouvoir prédire, les émissions des polluants ; ces différentes caractéristiques, en particulier les processus de formation et d'altération.

I.11.1 Les polluants

Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), un polluant de l'air est tout ce qui est susceptible d'altérer la qualité de l'air en nuisant au bien-être physique, moral et social donc à la santé. Au vu de nombre important d'élément en jeu et de la complicité de l'être humain, il n'existe pas une définition d'un air sain. Nous devons toujours garder à l'esprit que certains polluants peuvent entraîner, à plus ou moins long terme, des risques pour l'homme pouvant parfois provoquer la mort. Bien entendu, cette finalité est conditionnée par plusieurs facteurs dont les plus importants sont :

- le type de polluant ;
- la morphologie de l'individu ;

- la concentration ou l'intensité
- la durée de l'exposition.

En général, les polluants peuvent être regroupés en plusieurs grandes familles telles que :

I. 11.2 Poussières [12]

Les poussières comprennent à la fois les particules minérales, les particules organiques et les bactéries. Leurs tailles vont de 1nm à 100 μ m environ. Les particules de petites tailles représentent à peu près 99% des poussières rencontrées dans l'atmosphère car leur vitesse de sédimentation est pratiquement nulle ($>10^{-3}$ m/ s). Les sources des poussières peuvent être naturelles ou anthropiques.

I.11.3 Métaux lourds

On rencontre les métaux lourds (Cu, Ni, Zn, Pb...), seuls ou associés, sous forme de métal à des degrés d'oxydation variable ou sous forme organométallique.

Leurs sources sont d'origine naturelle (érosion des sols, feu de forêt...) ou anthropique (incinération des déchets, combustion,...).

I.11.4 Oxydes de soufres : (SO_X)

Les oxydes de soufre émis dans l'atmosphère proviennent principalement de la combustion de combustibles fossiles dont la teneur en soufre varie de 0,5 à 5 % pour le charbon et de 0,5 à 3 % pour le fuel. Les rejets de soufre se font principalement sous forme de SO₂ (95 %) et de SO₃ (1 à 2 %).

I.11.5 oxyde d'azote (NO_X)

L'émission mondiale d'azote dans l'atmosphère se situent dans une large gamme allant de à 100×10^6 t /an

Les transports automobiles sont responsables de la moitié de ces émissions. Les NOx ont pour sources les processus biologiques, l'oxydation du diazote lors de la combustion (gaz, charbon, fuel- diesel), les réactions photochimiques dans l'atmosphère.

I.11.6 Oxyde de carbone

- Monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone provient de sources naturelles comme les éruptions volcaniques et le phytoplancton. Les sources anthropiques sont essentiellement les combustions incomplètes de produits organiques.

Il est un gaz asphyxiant dans l'atmosphère, et accélère l'oxydation de NO_2 en présence d'oxygène donnant naissance à un brouillard photochimique oxydant.

- Dioxyde de carbone (CO₂)

La production naturelle de CO₂ provient des volcans et de l'oxydation chimique au biologique de matière organique.

La combustion complète des combustibles fossiles donne, comme produit final, du CO₂

La toxicité directe sur l'être humain est très faible mais il est considéré actuellement comme responsable de la moitié de l'effet de serre.

I.11.7 Composés organiques volatils (COV)

Les sources majeures des composés organiques volatils sont les transports et les industries.

Les composés organiques ont un effet direct sur la santé humaine mais du fait de leur impact dans le cycle de Chapman où ils sont à l'origine de la formation d'ozone.

I.11.8 Composition des particules

L'aérosol est constitué de trois fractions majeures :

- Fraction minérale soluble et insoluble (dans l'eau) ; ou la fraction inorganique
- Fraction carbonée ;
- Fraction organique.

□ La fraction inorganique

Elle comprend les fractions minérales solubles et insolubles dans l'eau.

Les espèces inorganiques primaires sont :

les métaux, les minérales solubles et l'ammonium. Les sulfates et les nitrates sont les principales espèces inorganiques secondaires.

Dans la composition chimique d'un aérosol, les anions les plus souvent présents sont les sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-) et les chlorures (Cl^-). On trouve aussi des Bromures (Br^-).

Pour les cations, on trouve, l'ammonium (NH_4^+); les ions alcalins (sodium (Na^+) principalement), et les alcalino-terreux. Ces ions proviennent surtout de la source marine.

□ La fraction carbonée

Elle est constitué de carbone amorphe appelé aussi "carbone suie" ou "black carbone". Ce carbone non fonctionnalisée et hautement polymérisé est non réactif. Sa couleur noire domine dans l'aérosol [3]. Il provient de toutes les combustions (combustion fossile et combustion de la biomasse) et de débris de matériaux relargués par les activités humaines.

□ La fraction organique

La conversion gaz/particule de polluants organiques gazeux (COV) est la troisième source d'aérosols. En chimie, la composante organique de pollution n'est donc prépondérante, mais en terme de toxicité, ces composés présentent un danger sanitaire, au contraire de l'aérosol naturel. Dans tous les aérosols, on trouve les familles organiques suivantes [7] :

- Les hydrocarbures aliphatiques (environ 40%), les esters (environ 25%), les dérivées des hydrocarbures aromatiques monocycliques, les hétérocycles et les terpènes (15%) ,
- Les alcools, les cétones, les éthers et les acides (mono ou dicarboxylique) (15%) ,
- Les composés présentant des hétéro atomes (chlore , azote, phosphore, soufre) (variable en %) ;

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) auxquels on rattache les PCB (environ 3%).

En conséquence on trouve une grande variété de propriété physico-chimique. Ainsi la concentration en matière organique varie très fortement suivant le lieu de prélèvement de l'aérosol.

I.11.9. Formation des aérosols

Des produits primaires sont émis, par des sources anthropiques (résidus de la combustion fossile), et des sources biogéniques (l'activité photo synthétique) : dioxyde de soufre (SO_2), monoxyde de l'azote (NO), dioxyde d'azote (NO_2), composés organiques volatils (COV).

Ces émissions sont essentiellement sous forme gazeuse, mais il y a aussi des formes particulaires. Lorsque les conditions météorologiques le permettent, ces polluants, essentiellement émis au voisinage du sol, sont brassés verticalement par la turbulence atmosphérique. A ces mécanismes d'origine purement dynamique viennent se rajouter toutes les transformations chimiques auxquelles participent les polluants primaires. Les produits de ces réactions (qui peuvent ne pas être des espèces émises) sont des polluants secondaires.

I.11.9.1. Mode de formation des sulfates

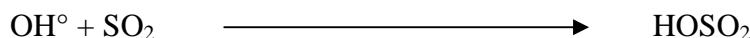
Les sulfates proviennent principalement par la réaction du dioxyde de soufre

Ce phénomène implique la participation du radicaux atmosphériques l'une -OH et le photo.

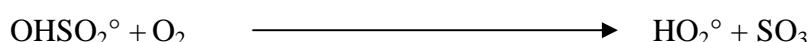
□ Formation photochimique des sulfates

On distingue quatre étapes de réaction lors de la formation de SO_4^{2-}

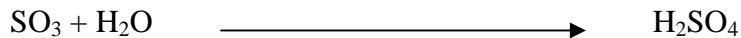
Etape 1 : - oxydation du SO_2 gazeux par le radical OH°



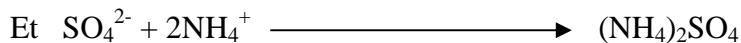
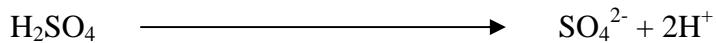
Etape 2 : - oxydation HOSO_2



Etape 3 : - dissolution du SO_3 gazeux et formation de l'acide sulfurique liquide.



Etape 4 : La cristallisation du sulfate, le plus souvent sous forme de sulfate d'ammonium :



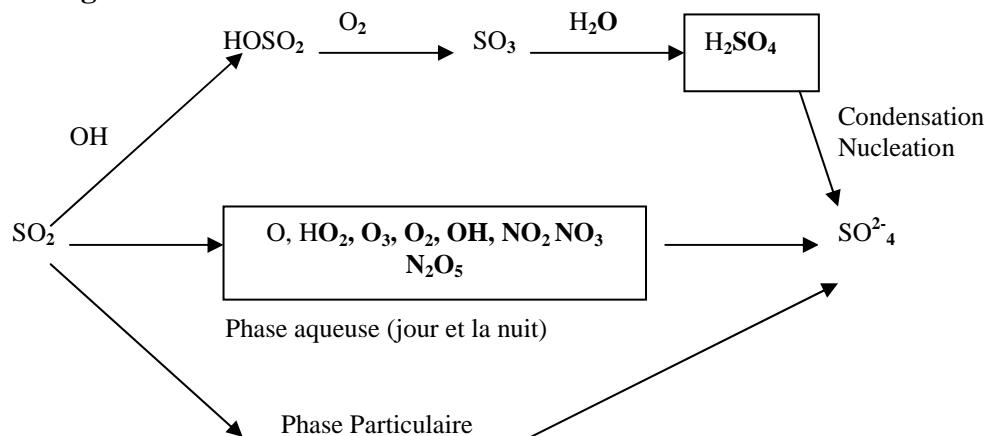
□ Les différents processus de la formation de Sulfate

Les sulfates sont obtenus par oxydation de SO_2 . La plus parts des émissions de SO_2 à l'intérieur d'un pays (continent) proviennent des activités humaines (combustion des énergies fossiles), mais aussi des éruption volcaniques.

Sur les océans, les phytoplanctons marins produisent de sulfure de diméthyle (CH_3SCH_3) (SDM) lequel s'oxyde en SO_2 .

La plus parts de SO_2 est convertie en sulfate qu'il soit en phase gazeuse ou aqueuse selon les processus ci-dessous.

Phase gazeuse



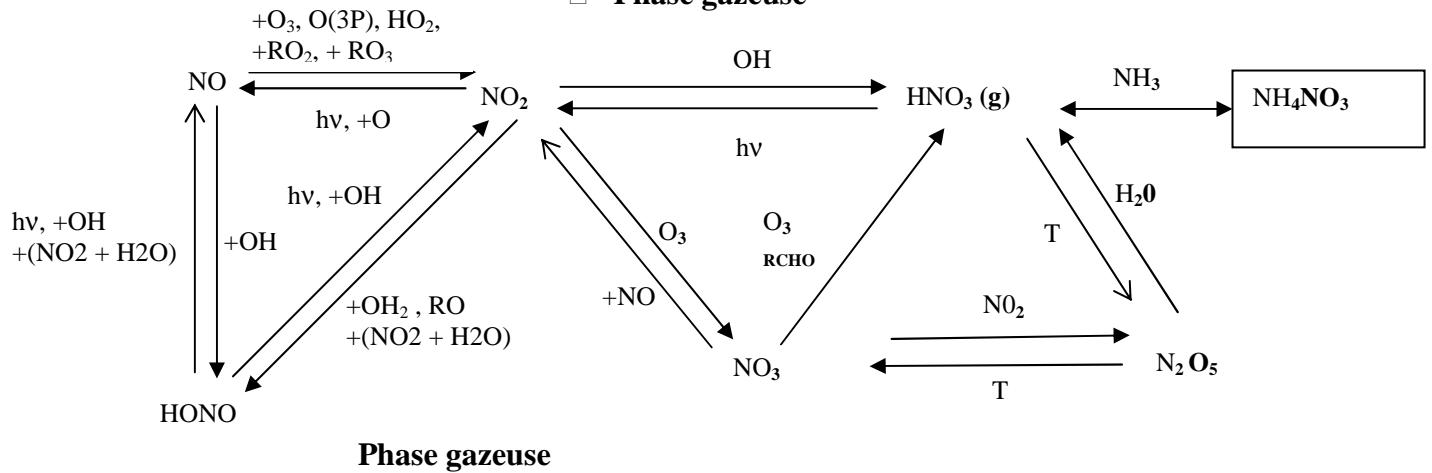
I.11.9.2 La formation du Nitrate

Le dioxyde d'azote est converti principalement en HNO_3 dans la phase gazeux. Ensuite, l'acide nitrique réagit avec NH_3 pour former le nitrate d'ammonium.

Les nitrates que l'on trouve dans les particules fines et les grosses particules ont des origines différentes.

□ Les ions Nitrates sur des particules fines

□ Phase gazeuse



Phase gazeuse

□ Les ions Nitrates dans les particules grossières

Une origine des ions Nitrates sur le mode des particules grossières :



Ce processus est très important dans les régions côtières.

I.11.9.3 Ammonium

L'ammonium est directement émis dans l'atmosphère.

Il provient des origines anthropiques (engrais, eaux d'égout) et des origines naturelles (sol, animal.....).

De plus, il réagit avec les sulfates et les nitrates.

Chapitre II : Technique d'analyse des ions

II 1 Les ions dans l'air [14]

Depuis la découverte de l'électricité, l'homme tente d'expliquer les effets des charges électriques présentes dans l'atmosphère sur sa santé.

Il a toujours cru qu'il y avait une certaine relation entre la charge électrique de l'air, ou des ions qui s'y trouvent, et des phénomènes comme la sensation d'oppression avant une tempête et les effets défavorables des vents chauds et secs de certaines régions du globe.

On croyait également la moyenne de fraîcheur dans une pièce fermée dépendant de la concertation des ions dans l'air.

Dans le cadre de notre travail nous passerons en revue, de façon très sommaire, l'état actuel des connaissances sur les ions, tant naturels qu'artificiels, tout en apportant une attention particulière à leurs effets possibles sur la santé de l'homme.

II .1 1 Les ions

On retrouve plusieurs types de particules ultra-microscopiques chargées électriquement dans l'atmosphère. Il peut s'agir d'atomes, des molécules, des groupes de molécules, des poussières ou des gouttelettes qui ont une charge électrique. Un atome, selon qu'il perd ou gagne un électron devient un ion positif ou négatif.

Il se crée continuellement des ions dans l'atmosphère par bombardement des molécules d'air par des particules alpha et bêta, irradiation de l'atmosphère par des rayons x, des rayons gamma, des rayons cosmiques et pulvérisations des gouttelettes d'eau et de la poussière.

Toutes ces sources d'énergies séparent les électrons de l'atome pour former des ions positifs. Les électrons libres sont ensuite capturés par d'autres molécules d'air pour former des ions négatifs.

II 1.2 Classification des ions atmosphériques

Les ions peuvent être classer suivant leur mobilité électriques et suivant leurs rayons limites (grosseur).

Les petits ions ne sont composés que de quelques molécules et ont un diamètre de 0,001 ou 0,003 micron. Les gros ions sont au moins dix fois plus volumineux, leur diamètre pouvant atteindre le 0,1 micron.

On peut, schématiquement, classer les ions en deux catégories :

- Les petits ions, dont la mobilité est supérieure à $0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$
- Les gros ions dont la mobilité est inférieure à $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{s}^{-1}$

D'habitude on utilise, une classification due à Israël est représentée dans le tableau suivant (2-1).

Tableau 2 1 Classification due à Israël

Classification	Mobilité (Z) [$\text{Cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Rayons limites [nm]
Petits ions	$Z > 0,2$	$r < 1,6$
Petits ions Intermédiaires	$0,2 > Z > 0,01$	$1,6 < r < 7,2$
Gros ions intermédiaires	$0,01 > Z > 10^{-3}$	$7,2 < r < 24$
Ions de Langevin	$10^{-3} > Z > 2,5 \times 10^{-4}$	$24 < r < 52$
Ultra gros ions	$Z < 2,5 \cdot 10^{-4}$	$r > 52$

En effet, les petits ions ont une durée de vie plus courte qu'ils soient dans l'air pur ou pollué. Les gros ions par contre ont une durée de vie plus longue dans l'air pur et deviennent plus importants dans l'air pollué.

Il existe une autre différence physique entre les gros et les petits ions. Lorsqu'un petit ion est neutralisé, les molécules qui étaient retenues ensemble par la charge se séparent ne laissant aucune trace de la formation originale. Par contre lorsqu'un gros ion perd sa charge, il continue d'exister sous forme de particule neutre. Les deux catégories d'ions ont également une durée de vie différente.

II-1 Concentration d'ions dans l'atmosphère

La concentration d'ions dans l'atmosphère varie d'un endroit à l'autre; suivant la situation géographique.

La concentration en petits ions est d'autant plus élevée que l'air est plus pur et qu'en particulier, sa concentration en noyaux de condensation est plus faible. De la sorte, la concentration de l'air en petits ions peut être un indicateur de son degré de pollution. Les petits ions se retrouvent en plus grand nombre dans l'air relativement pur de la campagne, et dans les régions urbaines où il y a beaucoup de végétation. Les gros ions sont en nombre supérieur dans les régions industrialisées à forte densité de peuplement.

Dans l'air, si n_1 est la concentration des petits ions positifs de mobilités Z_1 et n_2 celle des ions négatifs de mobilité Z_2 [14] :

$$n_1 z_1 = n_2 z_2 \quad (2-1)$$

En général, $Z_2 > Z_1$, les petits ions négatifs ont une mobilité électrique supérieure à celle des petits ions positifs

$$\text{En moyenne : } \frac{Z_2}{Z_1} = \frac{n_1}{n_2} = 1,2 \quad (2-2)$$

Il y a donc, dans l'air en général, environ 20% de plus de petits ions positifs que des petits ions négatifs.

Signalons, en fin qu'il y a dans l'air de petits ions radioactifs qui sont pratiquement tous négatifs.

II-1-4 La concentration des ions dans les immeubles

La concentration dans une pièce inoccupée qui jouit d'une ventilation naturelle est légèrement différente de celle que l'on peut observer à l'extérieur. Par contre, dans une pièce occupée, la concentration des petits ions diminue de façon remarquable, suivant le nombre de personnes présentes et la densité de certains polluants comme la fumée de cigarette. Cette diminution est toujours accompagnée d'une augmentation du nombre des gros ions. Ce phénomène s'explique, du moins en partie par la transformation des petits ions en gros ions au contact des particules de fumée et de noyaux de condensation produisent à chaque respiration.

II 2- Effet des ions dans l'air [16]

C'est en Allemagne, en 1931, qui a été signalée la première étude systématique des ions de l'air et leurs effets biologiques sur l'homme. Une des études montrant les effets bénéfiques des ions portait sur des personnes souffrant d'affections des voies respiratoires ; dans ces cas particuliers, les ions négatifs avaient eu un effet thérapeutique. Dans un autre cas, une étude de l'effet des ions négatifs sur des personnes souffrant de brûlures indiquait une amélioration évidente des régions affectées du corps : Soulagement de la douleur, réduction des odeurs désagréables et cicatrisation légèrement plus rapide.

Les ions négatifs sont bénéfiques pour notre organisme.

II 3. Méthodes d'analyses des ions dans les aérosols

Il n'existe pas, comme pour les gaz, des méthodes bien adaptées à l'analyse des aérosols. Les méthodes sont toujours des méthodes différentes dans le temps par rapport à la collecte. Les artefacts sont toujours possibles et la non universalité des méthodes favorise l'analyse de certains composés au détriment d'autres. Dans tous les cas, les méthodes diffèrent pour l'analyse de la phase minérale et la phase organique.

II.3.1. Analyse des éléments inorganiques et métaux

Les méthodes d'analyses sont assez nombreuses. Les plus couramment employées sont la fluorescence X et ses variantes à savoir :

- l'activation neutronique (NA) et la méthode PIXE ;
- la spectrométrie d'induction de plasma (ICP).

D'autres méthodes existent mais elles sont plutôt réservées aux particules métalliques industrielles.

Dans tous les cas, on préfère utiliser des méthodes non destructives. C'est pourquoi la spectroscopie n'est plus que rarement utilisée car le filtre collecté est détruit et aucune autre analyse chimique n'est possible. Par ailleurs, des méthodes chromatographiques ou calorimétriques sont valablement utilisées pour l'analyse des espèces inorganiques chargées (Cations et anions).

□ Calorimétrie

Cette méthode était souvent employée car elle est facile à mettre en œuvre. Il existe de nombreux autres cas de dosage par méthode calorimétrique. Mais le plus souvent celles-ci ne sont pas assez sensibles pour être utilisées en atmosphère libre et on les abandonne de plus en plus.

□ Fluorescence X

Un faisceau émis par une cathode spécifiquement choisi pour l'analyse d'un élément est dirigé directement sur l'échantillon à couche mince. Cette mesure est rapide et permet l'analyse de nombreux échantillons même peu chargés en matière. On utilise les raies $K\alpha$ et $K\beta$ (OU La) émises par une cathode et l'on mesure l'énergie (ou l'intensité) du rayonnement émis, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce à mesurer.

La méthode est rapide, aisée et non destructive. Elle nécessite néanmoins un étalonnage avec un filtre sur lequel on a déposé une solution de titre connu, contenant l'élément

II.3.2 Analyse des ions

• Calorimétrie

La méthode présentée au paragraphe précédent donne des résultats valables pour des ions tels que les sulfates, nitrates ou ions ammonium.

A titre d'exemples, les nitrates sont réduits en nitrites par l'hydrazine en présence de cuivre ; les dérivés azoïques formé est mesuré à une longueur d'onde de 524 nm

• Chromatographie ionique

Cette méthode plus universelle est maintenant très employée.

Elle permet l'analyse rapide de tous les ions simultanément. Les ions sont détectés par conductivité électrique.

Tous les anions et cations sont ainsi mesurés.

Chapitre III : Théorie de la chromatographie ionique

III 1- Introduction

Dès 1903 quelques essais montrèrent qu'il est possible de mettre à profit les phénomènes s'adsorption pour les constituants d'un mélange. C'est totalement par hasard qu'en 1906, le botaniste Russe Mikhail Semenovivech Tswett (1872-1919) inventa la chromatographie en voulant filtrer des pigments de végétaux.

Apparue en 1975 à la suite de travaux de Small, Stevens et Bauman [25] puis objet d'un taux de croissance phénoménal, la chromatographie ionique (CI) est un outil de séparation et d'analyse de base voire de référence, des espèces ioniques minérales ou organique. Son succès tient à ses caractéristiques de rapidité et de sensibilité, sa souplesse et sa relative simplicité de mise en œuvre, sa fiabilité, son coût abordable et ses possibilités d'automatisation. Définie à l'origine comme une chromatographie d'échange d'ions complète à une détection conductométrique, la CI s'est très vite diversifiée au point qu'actuellement cette appellation recouvre tout l'ensemble de techniques séparatives d'analyse d'espèce ioniques par chromatographie en phase liquide. Le champ d'application de CI est très vaste. La méthode intéresse des secteurs aussi divers que l'énergie, l'environnement, la microélectronique, les industries chimique et pharmaceutique et agro-alimentaire. La chromatographie ionique (CI) est une technique séparative et d'analyse d'espèces ioniques inorganiques et organiques dans un mélange complexes en solution. Elle est très performante pour la détermination des anions inorganiques (fluorures, chlorures, sulfates, etc...;) et certains cations inorganiques comme ceux de la famille des alcalins et alcalino-terreux (lithium, sodium, magnésium, calcium, etc,...)

C'est grâce à la mise au point de la phase stationnaire de plus en plus performante et à l'amélioration constante d'un système de détection qu'elle a pu se hisser au rang de méthode concurrente. Son atout majeur tient naturellement à son caractère séparatif, qui lui confère une aptitude à résoudre certains problèmes posés par la technique spectrométrique, telle que les effets de matrices, les interférences ou la séparation.

III.2 Méthodes de séparation

La chromatographie est une méthode physique de séparations basées sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases :

- la phase stationnaire ou fixe
- la phase mobile

III-2.1- Nature des phases

III- 2-1-1 Phase stationnaire

La séparation des composés, dans tout système chromatographique, se fait sur la phase stationnaire. Ainsi en chromatographie ionique, la phase stationnaire est constituée par une résine échangeuse d'ions comportant des groupes fonctionnels ionisés (positif ou négatif) capables d'échanger des ions contre d'autre selon leur affinité pour la résine.

Les différents types d'échangeurs d'ions [25] [26]

Les échangeurs d'ions sont des billes portant des groupements ionisables dont les charge sont :

Positive : résines échangeuses d'anions qui fixent des molécules chargées négativement :R ⁺M ⁻		Négative : résines échangeuses cations qui fixent des molécules chargées positivement : -----R ⁻ -----M ⁺ :	
Nature de la fonction ionisable : R ⁺		Nature de fonction ionisable : R ⁻	
Base fort	Base faible	Acide fort	Acide faible
Ammonium Quaternaire : ---NR ₃ Exemple : Trimethyl ammonium ---N(CH ₃) ₃ ⁺	Forme protonnée d'une amine I, II, ou III : ---NHR ₂ Exemple : Dimethylaminoéthylammonium	Exemple : Sulfonate ----- SO ₃ ⁻	Exemple : carbométhyl ----O-CH ₂ -CO ₂ ⁻

III- 2-2 Phase mobile

La phase mobile est :

- soit **un gaz** (ex : chromatographie en phase gazeuse) : la phase mobile est appelée gaz vecteur ou gaz porteur ;
- soit **un liquide** (ex : chromatographie sur colonne) ; la phase mobile est appelée éluant.

Généralement la phase mobile est un solvant qui comprend l'échantillon à analyser et l'éluant dans le cas d'une chromatographie sur colonne.

III-2-2-1 Nature physique des phases

La phase mobile est, par définition, un fluide ou un gaz. La phase stationnaire peut être un solide ou un liquide immobilisé sur une phase fixe. La combinaison de ces différentes possibilités de phases permet de distinguer les chromatographies suivantes :

- chromatographie liquide – liquide
- chromatographie liquide – solide
- chromatographie gaz – liquide
- chromatographie gaz – solide

Les deux dernières sont connues sous le nom de la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).

III-2-2-2 Nature de phénomènes

On distingue quatre types de phénomènes chromatographiques. Il dépend de la nature de la phase stationnaire et on considère la :

- chromatographie d'adsorption
- chromatographie de partage
- chromatographie ionique
- chromatographie d'exclusion

a) Chromatographie d'absorption ou (liquide –solide)

La phase stationnaire est un solide doué de propriétés adsorbantes. Elle est illustrée par la séparation chromatographique classique, sur colonne remplie ou sur couche mince, des composés moléculaires. Cette méthode s'applique à la plupart des composés organiques de poids moléculaires inférieurs à 1000 et ceci d'autant plus que ces poids sont élevés.

b) Chromatographie de partage (Liquide – liquide)

Il est possible de séparer un mélange fondé sur la différence de solubilité entre deux phases non miscibles. Cette méthode convient parfaitement à la séparation des molécules très polaires des poids moléculaires inférieurs à 1000, et aux homologues d'une même série mal séparée, par chromatographie d'adsorption.

c) Chromatographie ionique

La phase mobile est une solution tampon aqueuse et la phase stationnaire est formée des macro-molécules (résines) portant généralement des groupements sulfoniques (résines échangeuses de cations) ou ammonium quaternaire (résines échangeuses d'anions). Ces phases permettent l'échange de leur contre ions mobiles avec des ions, de même signe, présents dans la phase mobile.

III-2-3 Mécanisme de séparation

La séparation en chromatographie ionique se fait par échange d'ions sur une phase stationnaire (stat) comportant des groupes fonctionnels porteurs de charge électrique. Au voisinage de ce dernier se trouvent des ions de charge opposée contenus dans la phase mobile (mob) ou l'éluant. (fig. 3.1, phase 1)

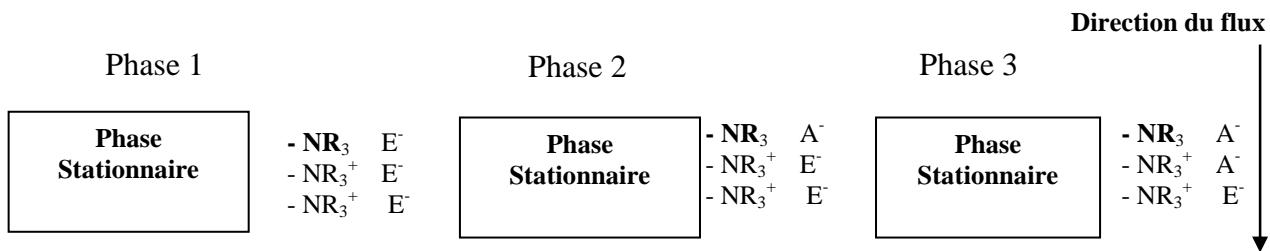
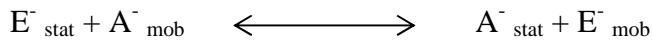


Figure 3-1 Représentation schématique du processus d'échange d'anions :
E⁻ anion de l'éluant, A⁻ anion de l'échantillon.

L'échange d'ion est régie par l'équation d'équilibre correspondante qui détermine la répartition entre les phases mobile et stationnaire. Dans le cas d'un anion A⁻ nous avons:



Cette réaction est caractérisée par la constante apparente d'échange d'ions (ou facteur de sélectivité) K_E donné pour

$$K_E^A = \frac{[A^{-}]_{\text{stat}} [E^{-}]_{\text{mob}}}{[A^{-}]_{\text{mob}} [E^{-}]_{\text{stat}}}$$

Considérons maintenant le cas de l'élution par échange d'ions simple d'un cation M⁺ (analyte) par un cation E⁺ (espèce éluante). On admettra que l'électrolyte éluant est totalement dissocié et que le cation E⁺, de même que l'anion qui l'accompagne ne participent à aucune réaction acido-basique ou de complexation. La réaction d'échange d'ions s'écrit alors :



La constante K_E^M de la réaction s'écrit :

$$K_E^M = \frac{[M^{+}]_{\text{stat}} [E^{+}]_{\text{mob}}}{[M^{+}]_{\text{mob}} [E^{+}]_{\text{stat}}}$$

III-2-3-1 Colonne de séparation

La phase stationnaire remplissant la colonne de séparation constitue l'élément clé du système chromatographique. Elle est composée de particules sphériques de faible diamètre et de taille très homogène. Les diamètres des particules varient entre 5 et 20 µm selon la phase stationnaire. On rencontre des phases stationnaires de types :

- soit macroporeuse;
- soit pelliculaire.

L'intérêt majeur de ces phases est d'offrir un nombre de sites échangeurs d'ions par unité de volume de colonne beaucoup plus faible que dans le cas de résine conventionnel. L'action d'une séparation d'une colonne échangeuse d'ions est en principe définie par les groupements échangeurs d'ions subordonnés aux matériaux de base. Lors de la séparation d'ions à l'aide de la colonnes d'échangeuses d'ions, ces sont toujours les ions les moins lourds qui sont élués avant les plus lourds et ceux de charge simple avant ceux de charge double ou triple (voir figure 3-2, 3-3).

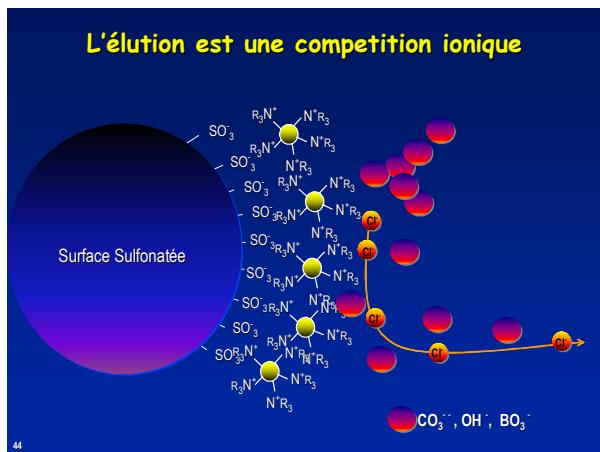


Figure 3-2 colonnes anions

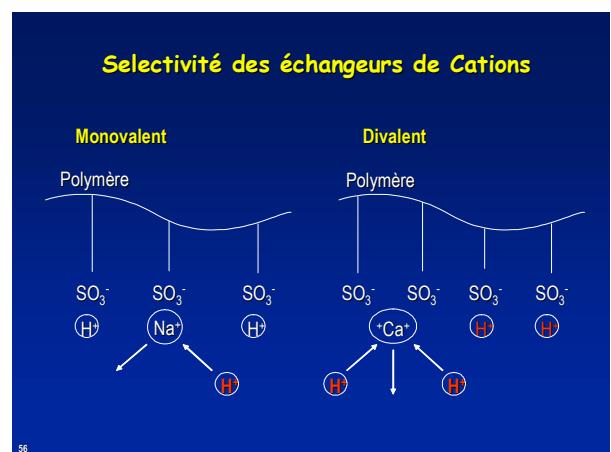


Figure 3-3 colonnes cations

III- 3- Méthodes de détection

Par suite de son caractère très évolutif, la chromatographie ionique dispose d'un vaste éventail de méthodes de détection. On peut citer notamment la conductimétrie, l'ampérométrie, la coulométrie, la potentiométrie, l'absorpiométrie, la fluorimétrie, la réfractiométrie, les spectrométries d'absorption et d'émission atomiques et la spéctrométrie de masse. Les plus utilisées d'entre elles, la conductimétrie et l'absorpiométrie, sont par ailleurs souvent associées à un reacteur post-colonne destiné, soit à communiquer à l'analyte des propriétés de détectabilité, soit à abaisser le seuil de détection.

III.3-1 Conductimétrie

Ce moyen de détection est le plus largement utilisé en chromatographie ionique, en raison de son université en milieu ionique, sa sensibilité intrinséque élevée

et sa grande robustesse. Il repose sur la mesure continu de la conduction électrique de la solution qui traverse la cellule de mesure [26].

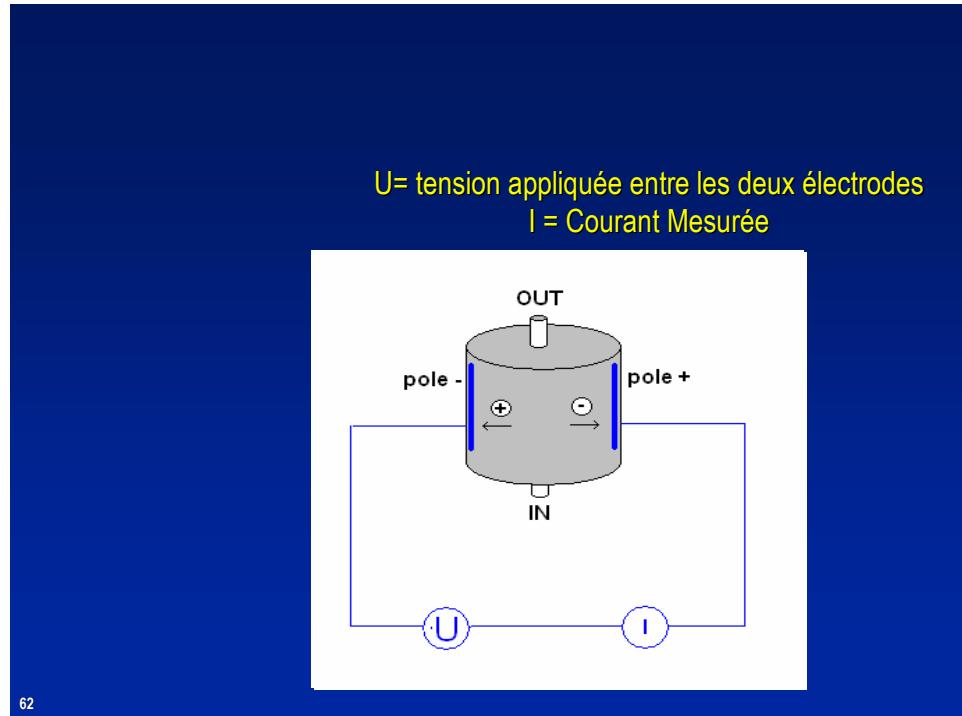


Figure 3-4 schéma de la cellule conductimétrique

Le principe de la mesure consiste à appliquer une différence de potentiel alternative entre deux électrodes immergées dans la solution à analyser. La différence de potentiel génère un courant I entre deux électrodes dans la solution et crée un chemin résistif. Cette résistance est fonction de la nature et de la concentration des ions en présence. La conductivité d'une solution est l'aptitude d'une solution ionique à transporter le courant quand elle est placée entre deux électrodes. Les électrodes et le fluide (les ions) forment un circuit électrique avec une certaine résistance. La relation entre la tension U et l'intensité du courant I est exprimée par la loi d'ohm [27]

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{avec } U : \text{Tension en volte [V]} \quad (3-1)$$

I : Intensité en [A]

La conductance G est la grandeur utilisée sur conductimètre : elle est égale à l'inverses de la résistance ohmique R :

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{en siemens : [S]} \quad (3-2)$$

La conductivité d'une solution électronique dépend de la surface A des électrodes et de leur écartement l. En conductimétrie, on mesure d'habitude la conductivité spécifique χ

$$\chi = KG \quad [\text{S cm}^{-1}] \quad (3-3)$$

$$K = \frac{l}{A} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3-4)$$

Avec K le facteur de cellule qui dépend des caractéristiques de la cellule.

Dans le cas d'une solution suffisamment diluée, la conductivité est reliée aux concentrations des différentes espèces ionique i par la relation suivante

$$\chi = 10^3 \sum Z_i (\lambda_i^0)_t C_i \quad (3-5)$$

D'où l'on tire :

$$G = \frac{10^3 \sum_i Z_i (\lambda_i)_t C_i}{K_c} \quad (3-6)$$

Avec G : Conductance de la solution (μS),

χ : Conductivité de la solution ($\mu\text{S cm}^{-1}$),

K_c : constante de la cellule (cm^{-1})

Z_i : charge de l'ion i

$(\lambda_i)_t$: Conductivité équivalente limite de l'ion i à la température t de la mesure ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

C_i : concentration de l'ion i (mol L⁻¹)

Le signal d'analyse est donné par la différence ΔG entre la conductance G de la solution contenant l'analyte et la conductance résiduelle G_E de la solution exempte d'analyte :

$$\Delta G = G - G_E \quad (3-7)$$

III.3.1.1 Détection conductimétrique sans suppression de la conductivité de l'éluant

Ce détecteur dite "sans suppression" est directement couplé à la colonne ; les valeurs de G et G_E sont élevées. La différence $G - G_E$ est amplifiée en utilisant un ion éluant de conductivité équivalente limite aussi différente que possible de celle de l'analyte.

L'expression du signal généralement proposé s'adresse au cas relativement simple d'un analyte M^{n+} et E^{x+} , en supposant que les cations soient accompagnés par l'anion X^- .

G et G_E sont définis par les relations suivantes [26] :

$$G_E = \frac{10^3}{K_c} (\lambda_E^0 + \lambda_X^0) C_E$$

Avec C_E : concentration de l'éluant M^+ , E^+ .

La condition d'électroneutralité de la solution donne :

$$[X^-] = [M^+] + [E^+] = C_E$$

Il vient :

$$G = \frac{10^3}{ke} [\lambda_M^0 C_M + \lambda_E^0 (C_E - C_M) + \lambda_X^0 C_E] \quad (3-8)$$

Et, par suite ΔG est alors définie par :

$$\Delta G = G - G_E = \frac{10^3}{K} (\lambda_M^0 - \lambda_E^0) C_M \quad (3-9)$$

Avec C_M : concentration de l'analyte dans l'éluant

Cette expression prévoit une variation de la conductance proportionnelle à la concentration de l'analyte provenant du détecteur, donc proportionnelle à la quantité injectée. La sensibilité de la détection s'écrit :

$$S_0 = \frac{\Delta G}{C_M} \quad (3-10)$$

Est également en fonction de λ_M^o et λ_E^o . Elle est d'autant plus élevée que ces deux valeurs sont plus différentes et que la charge de l'analyte est plus grande.

III 3.1.2. Détection conductimétrique avec suppression de la conductivité de l'éluant

Sachant que la conductimétrie est une méthode différentielle, il est nécessaire, pour optimiser le signal, de rechercher les conditions permettant d'amplifier les différences des propriétés entre l'éluant et la phase mobile contenant l'analyte [26]. Les composés élués, se trouve à la sortie de la colonne dans un bain éluant. Cet éluant a une conductivité importante par rapport à celle des ions de l'échantillon et empêche la bonne résolution de l'espèce chimique d'intérêt. Ainsi, un processus de neutralisation va être réalisé dans l'unité de suppression placé entre la colonne et la cellule de détection.

Suppresseurs

Tous les suppresseurs se doivent en principe d'améliorer la détection des composés (substances) sous analyse.

Il faut ici distinguer deux critères lors de la réaction de suppression :

la conductance élevée de l'éluant doit être réduite à un niveau aussi bas que possible, en éliminant les ions de l'éluant par échange d'ions.

Les divers contre ions des ions de l'échantillon sous analyse doivent en outre être convertis en un seul variété d'ions à conductance équivalente plus élevée. Cette réaction aboutit à une meilleure sensibilité de détection.

Le suppresseur diminue le bruit de fond et augmente le signal – réponse des espèces chimiques d'intérêt.

L'expression de signal d'analyse généralement admise est celle proposé par Small [26]

$$\Delta G = G - G_E = \frac{10^3}{K} (\lambda_M^o - \lambda_E^o) C_M \quad (3-11)$$

Actuellement, les suppresseurs utilisés sont essentiellement des suppresseurs régénérables en continu et par intermittence. Les suppresseurs régénérables en continu comprennent tous les membranes échangeuses d'ions ou des fibres échangeuses d'ions et ils fonctionnent selon le procédé du contre courant. Les fibres sont rincées par l'agent de régénérations. L'éluant et les substances sous analyse traversent les fibres.

La phase mobile en sortie de la cellule conductimétrique est recyclée dans le SRS. Les compartiments régénérant dans lesquels a lieu l'électrolyse sont balayés par l'éluant. Le débit de régénération est limité au débit du système, soit 1 à 2 ml/min

La figure 3.5 donne la configuration de l'auto suppression du mode recyclable.

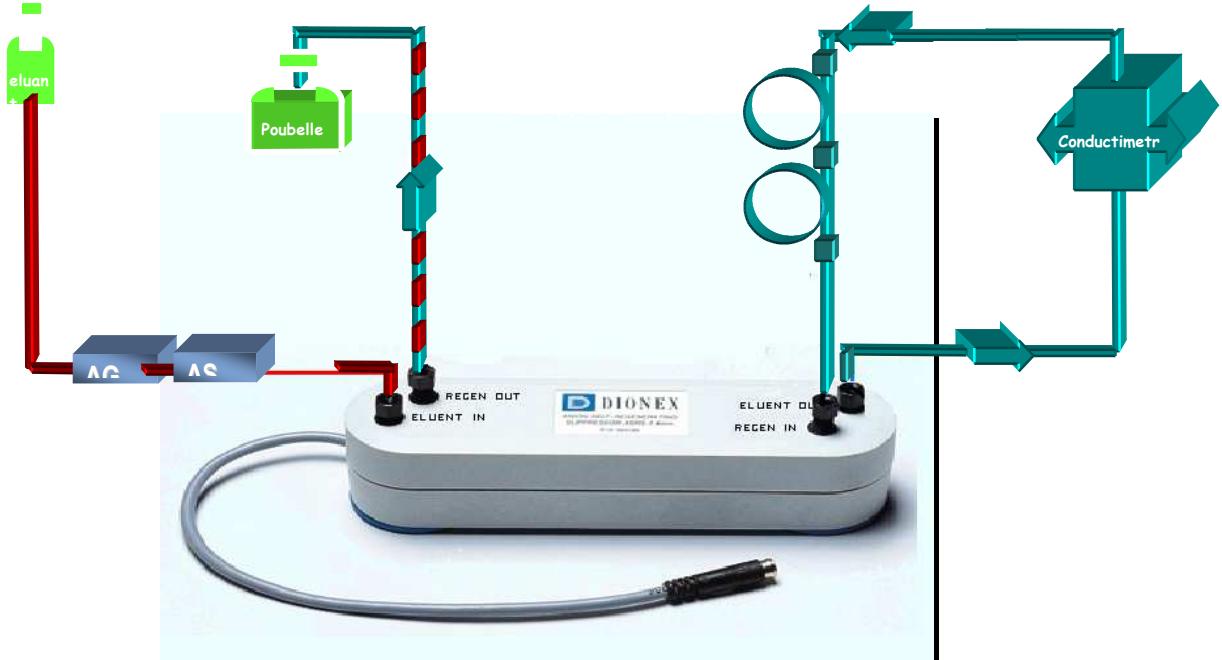


Figure 3.5 mode d'utilisation des suppresseur : recyclage

III.4 Allure du chromatogramme

Les composés qui sortent les uns après les autres peuvent être récupérées sur un détecteur qui peut tracer l'allure d'une courbe sensiblement gaussienne appelée chromatogramme. La hauteur des pics est proportionnelle à la concentration du composé.

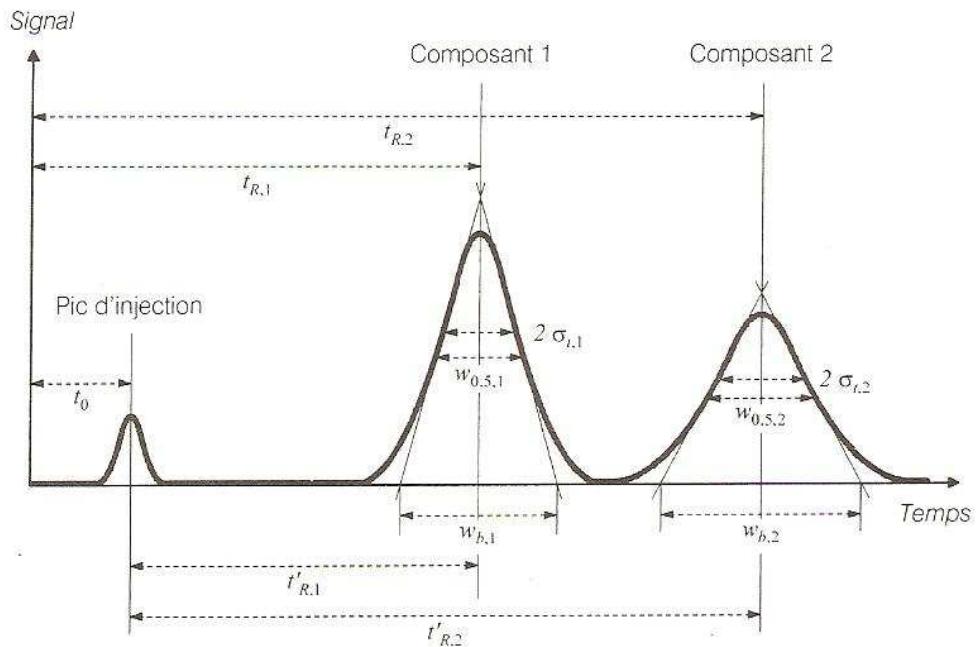
III-4-1 Paramètres chromatographique

III-4-1-1 Temps de rétention et largeur du pic

Au cours de sa migration à travers la colonne, le soluté séjourne dans la phase stationnaire et dans la phase mobile. La répartition d'un soluté dans la colonne sous la forme des composés sortent les uns après et peuvent être récupérés sur un détecteur.

La courbe d'élution (signal, temps) d'allure sensiblement gaussienne résultant d'une séparation chromatographique se dit chromatogramme. Il présente en général l'allure suivante.

suivante:



t_0 Temps mort : temps de passage de la phase mobile dans un système de séparation.

t_R Temps de rétention : temps nécessaire pour qu'une substance injectée atteigne son maximum de concentration à la sortie d'un système de séparation

t'_R Temps de rétention net : temps de rétention t_R temps mort t_0

σ_E Ecart type : demi largeur du pic à la hauteur des points d'infexion

$W_{0,5}$ demi valeur du Pic : largeur du Pic à mi-hauteur

W_b la largeur de base du pic

Les paramètres temporels t_0 , t_R et t'_R peuvent être reconvertis, avec débit constant, en volume mort V_0 , en volume de rétention V_R et en volume de rétention net $V_{R'}$

III-4-1-2 Coefficient de partage [19]

Le coefficient de passage K du soluté entre phase stationnement et la phase mobile est définie par la relation (3.12)

$$K = \frac{[\text{Composé}]_{\text{Stationnaire}}}{[\text{Composé}]_{\text{Phase mobile}}} \quad (3.12)$$

Suivant la valeur de K , l'espèce chimique d'intérêt (composé) à une unité ou non avec la phase stationnaire.

III-4-1-3 Facteur de capacité K'

La facteur de capacité K' d'un soluté est le rapport entre la masse d'un soluté dans la phase stationnaire et la masse dans la phase mobile. On a :

$$K' = \frac{[\text{Composé}]_{\text{Stationnaire}} \cdot V_{\text{Stationnaire}}}{[\text{Composé}]_{\text{mobile}} \cdot V_{\text{mobile}}} \quad (3.13)$$

Le coefficient de partage K ne dépend que de la nature des phases. Pour caractériser une substance, il est plus favorable d'indiquer le facteur de capacité K' , du fait que contrairement aux temps de rétention, il ne dépend ni du débit de l'éluant, ni de la longueur de la colonne :

$$K' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3.14)$$

III-4-1-4 Sélectivité (rétenzione relative) α :

La sélectivité en fonction de la thermodynamique de l'échange, définie comme le rapport de temps de rétention strict (temps de rétention à partir de V_0) de deux composés est égale au rapport de constante d'équilibre

$$\alpha = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} = \frac{K'_2}{K'_1} \quad (3.15)$$

Lorsqu'elle est égale à 1, il n'y a pas de résolution, les deux composés coéluent

III-4-1-5 Efficacité

L'efficacité est une mesure de la dispersion à travers le système chromatographique. Une efficacité élevée se traduit soient par des pics très fins est donc d'une sensibilité meilleure. L'efficacité est donnée par le nombre de plateau théorique N .

N est proportionnel à la longueur de la colonne, c'est pourquoi on utilise la hauteur équivalente à un plateau théorique ou HPT pour comparer la colonne de différentes longueurs.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 5,54 \left[\frac{t_R}{w_{1/2}} \right]^2 \quad (3.16)$$

La hauteur équivalente à un plateau théorique H :

$$HETP = \frac{Lc}{N} = \frac{Lc}{16} \left(\frac{W}{t_R} \right)^2 = \frac{Lc}{5,54} = \left[\frac{W_{1/2}}{t_R} \right]^2 \quad (3.17)$$

III-4-1-6 Résolution R_s

La rétention R_s est la mesure pour la qualité effective de la séparation de deux pics voisins. Elle tient compte de temps de rétention t_R mais aussi de W_b donc de la largeur du pic :

$$R_s = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{W_{b,1} + W_{b,2}} = \frac{1,177(t_{R,2} - t_{R,1})}{W_{0,5,1} + W_{0,5,2}} \quad (3.18)$$

La résolution R_s dépend du paramètre k'_2 (facteur de capacité la substance éluée par la suite), sélectivité α et nombre de plateaux N

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2^+}{1 + k_2^+} \right) \quad (3.19)$$

$R_s > 1$ bonne séparation

$R_s < 1$ mauvaise séparation \Rightarrow donc les paramètres appliqués à la colonne ne sont les bons

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV : Stratégie de prélèvement

IV.1 Prélèvement des aérosols atmosphériques

On entend par aérosols l'ensemble des poussières (particules solides produites mécaniquement), fumées (particules solides produites par condensation ou combustion) et brouillards (particules liquides produits par condensation ou par pulvérisation) en suspension dans l'air.

L'atmosphère est un milieu de transfert de matière de manière particulaire émise soit directement des sources naturelles (mer, sol, volcans..) ou liée à des activités humaines (Industrie, chauffage, incinération d'ordures ménagères...) ; soit formée secondairement par la conversion gaz-particule. Elle peut véhiculer aussi bien des éléments nutritifs indispensables aux cycles de vie que des polluants néfastes pour les divers écosystème qu'elle côtoie lors de la dispersion météorologique. A ce titre notamment, il est important de mieux connaître cette composante particulaire, ce que l'on fait procéder plus fréquemment, indirectement par un échantillonnage.

IV .1.1. Echantillonnage

La composante particulaire atmosphérique s'étale sur un spectre granulométrique allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètre. Le temps de séjour des particules est une fonction de leur taille et de leur densité. La collecte correcte d'un aérosol est toujours une opération difficile, en tout cas beaucoup plus difficile que la collecte d'un gaz.

IV.1.2. Appareil de prélèvement

Au cours de ces dernières années les progrès technologiques ont fait évoluer considérablement les méthodes permettant d'obtenir la granulométrie des aérosols, qu'elles soient optiques, électriques ou mécaniques. Malgré cela, il n'est pas évident qu'un échantillon représentatif de l'aérosol arrive bien dans l'appareil de mesure. On préleve donc un échantillon de l'air et on le transporte, le long d'un conduit, jusqu'au détecteur. La figure (4.1) montre les différentes parties d'un dispositif de prélèvement d'aérosols.

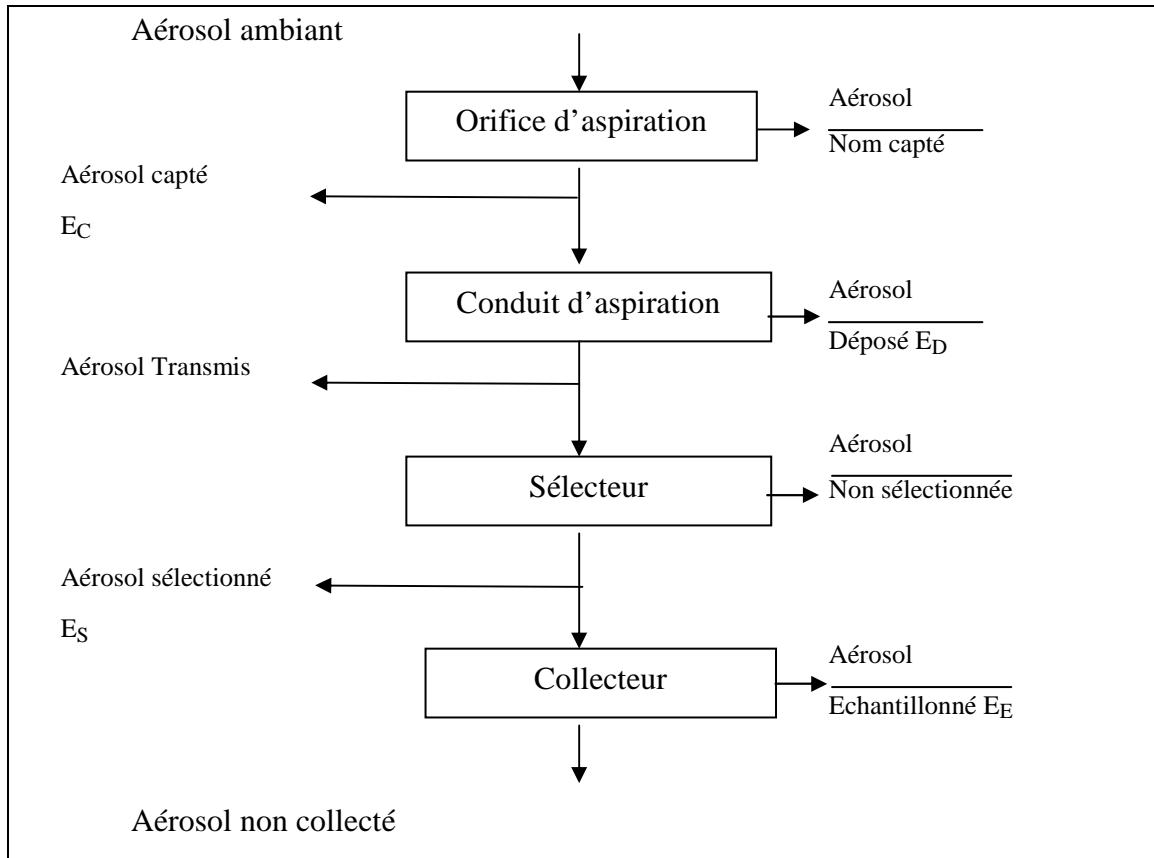


Figure 4.1 Les différentes étapes d'un dispositif de prélèvement d'aérosols.

Il faut obtenir un échantillon représentatif, ne pas produire d'artefacts pendant l'échantillonnage et connaître, si possible la taille des particules collectées pendant l'échantillonnage, il peut se produire un fonctionnement des particules (certaines particules ne sont pas recueillies), si le système de prélèvement n'est pas adapté. Des pertes peuvent aussi se produire en raison notamment des charges électrostatiques déposées sur le filtre ou du colmatage de celui ci, si le prélèvement est trop long, etc...

L'efficacité globale de l'échantillonnage est liée [6] :

- à la géométrie de l'appareil ;
- à la vitesse du vent ;
- à la charge du filtre ;
- au débit de la pompe employée.

Le protocole de prélèvement d'un aérosol doit donc être très précis et tenir compte de tous ces paramètres.

A défaut d'un prélèvement strictement exact, on se contente souvent d'un prélèvement contrôle et reproductible. On peut prélever la totalité des particules (TSP : Total Suspended Particulate) ou seulement certaines fractions :

- la fraction inférieure à $10\mu\text{m}$ (PM_{10}) ;
- la fraction inférieure à $2,5\mu\text{m}$, ($\text{PM}_{2,5}$)

Seuls quelques processus physiques sont exploitables pour capter de telles particules en suspension dans l'air. il s'agit principalement de la filtration, l'impaction et la sédimentation

IV 1-1-1 Prélèvement par filtration

Quatre principes physiques gouvernent la captation des aérosols ; le tamisage, l'inertie, l'interjection et la diffusion brownienne Mis à part l'effet de tamisage, l'inertie et interception sont des phénomènes d'autant plus importants que la vitesse de fluide et la masse de particule considérée sont grandes. Ces deux effets seront majeurs pour des grosses particules associés à des vitesses de filtration élevées. A l'inverse, la capture par diffusion brownienne ne concerne que les particules les plus petites et pour des vitesses le médium filtrant les plus faible possibles. Ainsi la capture de toutes les particules susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère ne pourra pas se faire aisément par filtration avec le même échantillonneur

IV 1-1-2 Prélèvement par impaction

Cette méthode permet de faire une séparation en taille des particules afin d'étudier la distribution granulométrique. Le principe est basé sur la différence de quantité de mouvement des particules.

Pour les trier par la taille, il est nécessaire que la vitesse du fluide soit très bien contrôlée et connue. Les particules, en raison de leur inertie, ont tendance à effectuer un trajet direct alors que le flux d'air est dévié par un obstacle. Les particules d'une masse bien définie, donc d'une taille définie, si leur densité est homogène vont s'impacter sur cette obstacle

Les plus légères vont traverser l'obstacle et venir s'impacter sur l'étage suivant correspondant à un diamètre de coupure plus petit.

IV 1-1-3 Collecteurs par sédimentation

Ils sont utilisés pour collecter les grosses particules. On peut indifféremment parler de "sédimentation" ou de "centrifugation". les cyclones préparateurs ont pour principes d'établir un vortex dans le tube :

L'air entre dans un tourbillon et les particules les plus lourdes sont déposées au fond du cyclone par l'action de la "force" centrifuge.

Dans le cadre de notre travail, nous présentons ci-après l'appareil de filtration utilisé lors de prélèvements des échantillons d'aérosols constitués par des particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$

IV 1-2 Appareil granulométrie de Prélèvement

Le spectre granulométrique des aérosols couvre six ordre de grandeur avec pour conséquence, l'impossibilité de parcourir avec un seul appareil de mesure. Or on s'aperçoit que le comportement des aérosols est essentiellement lié à leur propriétés physiques, et celles ci, quelle que soit la nature des aérosols, dépendent de leur dimension.

On conçoit donc la nécessité de disposer de techniques de la granulométrie des aérosols. Dans le cadre de notre étude, L'INSTN Madagascar dispose de deux échantilleurs capables de prélever les particules de tailles inférieures à $10\mu\text{m}$ (PM10) qui sont :

- le Gent,
- le Dichotomous.

Ce dernier a été utilisé lors de notre travail.

IV 1-2-1 Description de l'échantillonneur DICHOTOMOUS

Le Dichotomous incluant un tube, un séparateur, porte - filtre, Débit – metre, une pompe, un volume – metre et un chronomètre. Son schéma général est la suivante ;

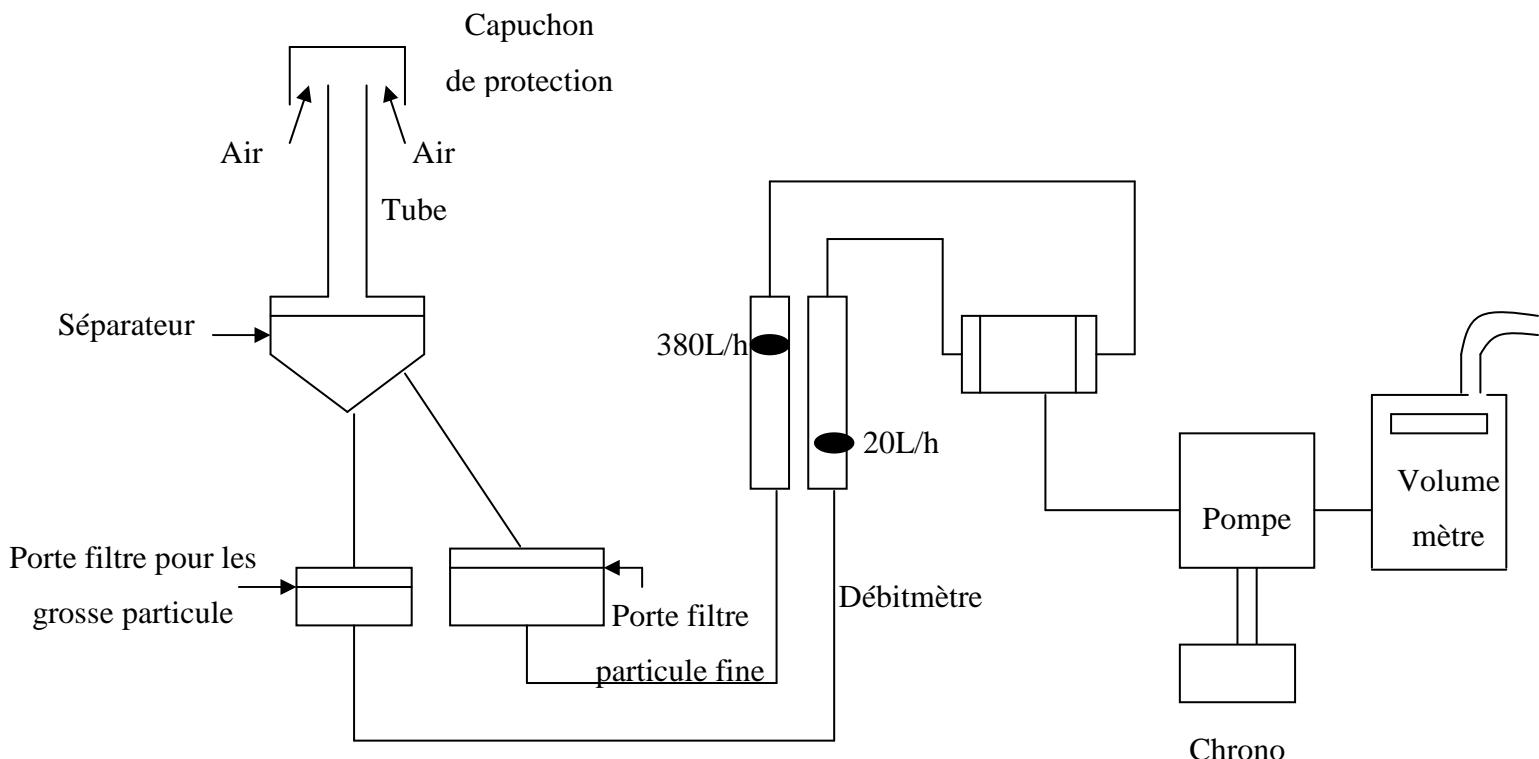


figure 4.2 : Schéma général de dichotomous

Capuchon de protection : afin de protéger le filtre de la pluie et de la lumière solaire directe.

Il est déposé au dessus du tube.

- **un tube** : l'air aspiré est conduit par ce tube (tuyau en plastique) jusqu'au séparateur

- **un séparateur**, comme son nom l'indique, cette étape est la plus importante, car elle assure la séparation des particules suivant leurs dimensions équivalents.

En effet, la distribution granulométrique des aérosols atmosphériques [28] est souvent bimodale, c'est à dire qu'elle présente deux maximums : l'un est centré vers

2,5µm et l'autre vers 10µm. le séparateur est relié directement au porte filtres par des tubes.

Portes filtres

Ils servent à placer les filtres sur lesquels les particules peuvent se déposer suivant leurs dimensions.

Des tuyaux transparents relient les portes filtres aux débits mètres.

Débit mètres

Ils permettent de vérifier les débits de l'air passant dans chaque filtre. La séparation des particules dans le séparateur est assurée par les débits d'air qui traversent les filtres. Dans ce cas deux systèmes de prélèvement vont avoir lieu :

- le faible débit de 20 L.h^{-1} , pour la collecte des grosses particules,
- le grand volume dont le débit est de 380 L.h^{-1} est destiné à la collecte dans un filtre les particules fines.

Ces débits mètres sont reliés à leur contrôleur

Contrôleur du débit

Il permet le réglage et l'optimisation des débits de l'air dans chaque filtre

Il est relié ensuite à une pompe

Pompe

Elle assure l'aspiration de l'air à travers des filtres qui interceptent les particules pendant le prélèvement. Elle est alimentée par un groupe électrogène qui fournit une tension alternative de 220V.

Volumétrie

Il a pour rôle de vérifier le volume d'air total aspiré pendant chaque prélèvement.

Chronomètre

Il permet de comptabiliser le temps mis par l'échantillonneur, pendant la durée de prélèvement.

IV 1-3 Mode de fonctionnement de l'échantillonneur

Le système d'échantillonnage des aérosols atmosphériques que nous avons employé est à séparation de taille, d'un appareil dit "dichotomous". L'appareil fait partie de la famille des impacteurs. Ces derniers récupèrent les particules sur une surface utilisant les forces d'inertie. L'impaction a lieu lorsque les particules ne parviennent pas à suivre la déviation d'un courant d'air autour d'un obstacle. Le nôtre est un impacteur virtuel : on l'appelle ainsi car la séparation des particules se fait par pseudo-impaction.

Il utilise une zone stagnante d'air créée par un bec placé en face d'un orifice pour collecter les particules. Un faible débit traverse cette zone pour conduire les grandes particules au filtre tandis que les particules fines suivent la grande fraction du débit qui contourne l'orifice et les entraînent vers un autre filtre.

La durée de prélèvement est généralement de 8 heures selon le site alors que le débit que traverse chaque filtre était fixé de 20L h^{-1} et 380L h^{-1} respectivement pour la collecte des grosses et des fines particules

IV 1-4 Les filtres

On emploie divers types des filtres dont l'efficacité diffère suivant leur nature.
Il existe :

- des filtres en cellulose (type nucleopore), utilisables lorsque l'on veut analyser la matière minérale ;
- des filtres en fibre de verre au quartz (Whatmann), pour tout type de composés
- des filtres en Téflon, qui permettent d'analyser ensuite la phase organique. Ces derniers filtres résistent à l'action des solvants organiques, contrairement aux filtres en cellulose.

Dans le cadre de notre travail, les filtres utilisés pour la collecte des aérosols sont à membranes marque nucleopore en polycarbonate (P C) ayant pour diamètre de 37 mm et 47 mm respectivement pour la collecte de grosses et fines particules.

Les filtres nucleopore sont constituées de tubes creux perpendiculaires à la surface du filtre. Il sont fabriqués par irradiation d'un polycarbonate par ^{235}U

Les filtres de porosité 0,4µm ont été utilisés.

IV 1-5 Conditions de prélèvements

Avant de procéder aux prélèvements, une préparation préliminaire s'impose.

IV 1-5-1 Préparation du filtre

La préparation du filtre est effectuée dans le local de laboratoire (salle du préparation). Poser du filtre sur le support en polycarbonate (porte filtre à face ouvert) préalablement lavé puis sèche. Par la suite nous procérons à la préparation physique qui n'est autre que la détermination de masse des filtres avant et après le prélèvement.

IV 1-5-2 Mesures de masse de filtre

Pesée : Après conditionnement du filtre, à température et à humidité constante, on pratique le plus souvent une pesée de façon à connaître la quantité de particule déposée sur le filtre. Cette méthode est la moins coûteuse et la plus rapide, mais elle comporte beaucoup d'aléas. Entre le conditionnement au laboratoire, l'échantillonnage sur le terrain et la pesée de retour au laboratoire, les pertes peuvent être importantes.

La détermination de la masse d'aérosol prélevé se fait par différence entre la masse du filtre vierge et la masse du filtre après prélèvement.

IV 1-5-3 Matériel Analytique et précautions

Pour pouvoir effectuer cette mesure de masse, des matériels Analytiques disponibles au laboratoire ont été utilisés.

- une balance analytique de précision ayant une sensibilité égale au 1/1000^{ème} de milligramme.
- une paillasse à pesée sur Silentblocs ;
- local propre ne subissant pas de grande variation de température
- pinces spéciales filtres,
- Etuve

Certains précautions ont été prises lors de la manipulations à savoir :

- Toute manipulation de filtre doit être effectuée avec des pinces spéciales filtres.

- Respecter le mode d'emploi de la balance, particulièrement en ce qui concerne le temps de stabilisation à la mise en route ou remise en route après extinction, le calibrage éventuel, le réglage du zéro et l'amortissement.

IV 1-5-4 Pesée des filtres

Avant la pesé de chaque filtre, s'assurer que la balance est à zéro et procéder à son réglage si nécessaire.

Neutraliser les charges électrostatique pour chaque filtre membrane. Cette phase n'est pas obligatoire.

Toujours intercaler la pesée de filtre.

IV 2 Les sites de prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés à trois sites à l'intérieur de la ville d'Antananarivo

Site 1, Site 2 et Site 3 respectivement, Tunnel d'Ambanidja, Tunnel Ambohidahy et Gare Soarano, ces sites ont été retenus pour deux raisons.

La première, ces sites font partie des grands axes de la circulation de la ville et leurs routes sont reconnues par leur haute densité de circulation automobile.

La deuxième, compte tenu de la grande densité d'habitation, de fréquentation de la population et donc un grand nombre de personnes exposées aux émissions des automobiles.

Ces sites ont été choisis pour nous renseigner à propos de l'émission particulière générée par la circulation automobile.

Le planning de prélèvement durant notre travail est reporté dans le tableau suivant :

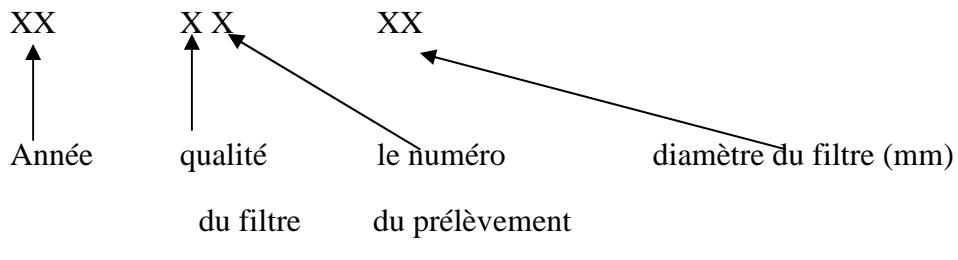
Tableau 4.1. : Planning du prélèvement

Lieu de prélèvement	Jour	Date	Heures locales
Ambanidia	Vendredi	16/06/06	8h 22-15h 22
Ambohidahy	Lundi	19/06/06	8h-16h
Ambohidahy	Mercredi	21/06/06	8h-16h
Ambanidia	Vendredi	23/06/06	8h-16h
Ambohidahy	Vendredi	30/06/06	8h-16h
Ambohidahy	Lundi	03/07/06	8h 16h
Soarano	Vendredi	07/07/06	8h-14h
Soarano	Lundi	10/07/06	7h 54-16h 00
Soarano	Mercredi	12/07/06	8h-16h 00

Dans le cadre de notre travail, les aérosols ont été prélevés à 1,40m du sol pour éviter toute sortes de contaminations.

La durée des prélèvements est généralement de 8 heures dans toutes les sites alors que le débit est de 20 L./h et de 380L/h.

La codification suivante a été adoptée pour faciliter la gestion, la conservation et le traitement des échantillons dans cette étude:



Chapitre V : Méthodes de préparations et d'analyses

V.1 Préparation des échantillons

Les composés contenus dans l'air sont échantillonnés et extraits à l'eau. L'échantillon subit une filtration sur des filtres en papier poreux avant toutes analyses.

Par la suite, les ions (anions ou cations) contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeur d'ions à l'aide d'un éluant approprié.

V-1-1 Extractions des espèces ioniques à partir des filtres

Les espèces solubles sont extraites des filtres en salle blanche et à l'aide d'eau désionisée (18MΩ). La charge ionique de chaque filtre est transférée à une solution aqueuse en utilisant un flacon et un filtre. Après avoir mouillé le filtre pendant 1 heure, on passe à l'agitation de ce dernier pendant 30 minutes

Le liquide obtenu après filtration est alors récupéré et constitue l'échantillon sur lequel l'analyse est effectuée. Cette technique d'extraction a été testée sur des échantillons réels : la procédure sus décrite a été suivie.

Le délai de conservation entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 48heures.

V-1-2 Préparation spéciale de la verrerie

Les matériels utilisés lors de la préparation des échantillons sont préalablement nettoyés. Ils sont soigneusement et abondamment rincés à l'eau désionisée à 18 MΩ de résistivité

Donc, dans le cas de la préparation de la verrerie, aucun soin autre que le lavage et le séchage n'est nécessaire pour la détermination des ions.

V.2. Appareillage

L'analyse par chromatographie ionique d'échantillons a permis d'établir un profil détaillé de la composition chimique de l'aérosol.

V.2.1.Chromatographie ionique : mesure des concentrations ioniques

La chromatographie ionique (CI) est une méthode analytique qui permet de séparer et de déterminer les concentrations d'espèces ioniques ou des composé polaires. Dans le cadre de notre étude, le système de chromatographie ionique Dx-120 disponible au laboratoire de l'INSTN –Madagascar a été utilisé.

La chromatographie ionique DX- 120 est utilisée pour séparer les cations ou les anions de la solution à analyser. Chaque analyse demande évidemment une colonne différente.

Le DX 120 comprend :

- Réservoir d'éluant,
- Pompe,
- Vanne d'injection,
- Colonne de séparation avec pré colonne,
- unité de suppression
- DéTECTEUR conductimétrique,
- Terminal informatique.

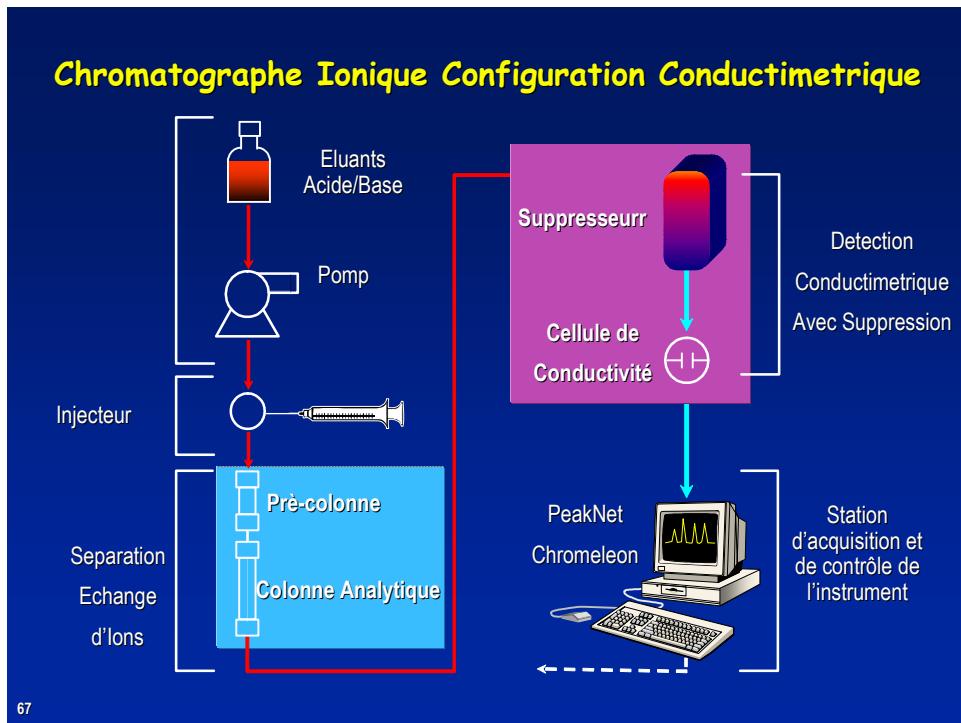


Figure 5.1 Schéma d'un système de chromatographie ionique

V.2.1.1 Principe

1) Eluant : Il assure l'entraînement de l'échantillon par une solution elutrice.

Pour nos analyses, l'éluant est une solution tampon de carbonate / bicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) de concentration respective 8,0mM et 1,0mM pour les séparations des anions. Une solution d'acide sulfurique de concentration 20mM est l'éluant utilisé pour la séparation des cations. Le réservoir contenant l'éluant est parfaitement fermé afin d'éviter une évaporation excessive. L'éluant est dégagé par bullage d'azote (N_2) jusqu'à la disparition des bulles. Le DX 120 fonctionne en mode isocratique : la concentration d'éluant est fixe au cours de l'analyse. La force de l'éluant est donc la même du début à la fin de l'analyse.

2) Pompe

Elle a pour rôle de débiter à pression élevée et à débit constant l'éluant à travers le système (vanne d'injection, colonne,.....). Le débit de l'éluant est de

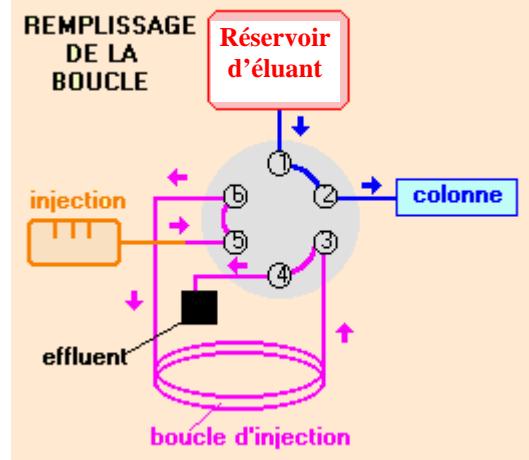
$1\text{m L} \cdot \text{min}^{-1}$. Une pression instable entraîne un débit non constant.

3) Vanne d'injection

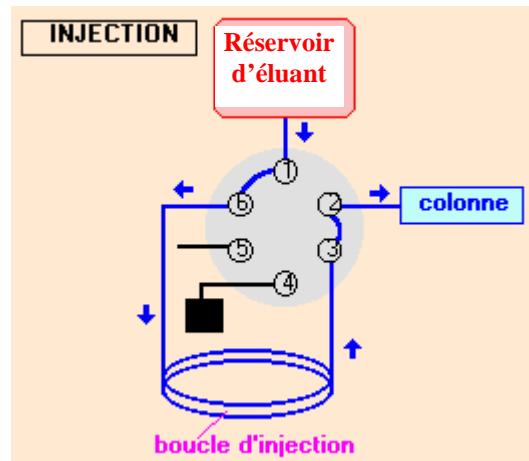
Elle permet d'isoler un volume d'échantillon précis et répétable. Ce volume est de $25\mu\text{l}$, pour le DX-120.

L'injecteur est constitué d'une vanne haute pression à plusieurs voies dont le fonctionnement se déroule en deux étapes :

- Remplissage de la boucle



- Injection



4) Pré colonne

L'utilisation de pré colonne facilement remplaçable a pour but de protéger les colonnes de séparation et d'en allonger la durée de vie de service. Il protège la colonne contre des particules étrangères, susceptible d'altérer la puissance de séparation. Les près-colonnes utilisés sont :

- CG 12 A pour l'analyse des cations
- AG 12 A pour l'analyse des anions

5) La colonne de séparation

La colonne est généralement un tube de 5 à 30cm de longueur et de diamètre compris entre 1 à 5 mm.

Elle assure la séparation des ions par une résine échangeuse d'ion. La chromatographie ionique DX -120 est dotée d'une colonne de séparation Ion Pac AS 14 A et Ion Pac CS 12 A pour les séparations des anions et des cations, respectivement.

6) Suppresseur (SRS)

La chromatographie ionique DX -120 est muni d'un autosuppresseur SRS-ULTRA. Il permet de diminuer la conductivité de l'éluant, d'augmenter la réponse des analytes et éliminer les contres ions de l'échantillon et de l'éluant. Les ions indispensables à la suppression d'éluant sont régénérés continuellement par l'électrolyse de l'eau. L'intérêt majeur de ce dispositif réside dans son caractère économique dû à l'absence de solution de régénération et dans son apparence simplicité de mise en œuvre. La suppression des ions dans l'éluant ramène le bruit de fond à un niveau ultra bas. L'étape de l'autosuppression se fait sur une colonne échangeuse d'ion de neutralisation ASRS – Ultra 4mm de DX -120 pour la séparation des anions. Pour la séparation des cations, l'unité d'autosuppression est une CSRS Ultra 4mm de DX -120.

7) DéTECTEUR (DS- 4)

Il assure la détection des ions de l'échantillon par un conductimètre (courant entre deux microélectrodes) et la représentation par chromatogramme de la conductivité en fonction du temps.

Le DX-120 est équipé d'un stabilisateur de détection DS- 4. Il permet de stabiliser la température dans la cellule de détection.. Ce dernier est placé juste après les électrodes le volume actif nominal est de 1,0 μ L pour la cellule DS-4.

L'influence de la température affecte la conductivité de la solution aqueuse qui se chiffre à 2% / °C. La conductivité ne dépend non seulement de la nature et de la concentration des ions, mais également de la température et de la polarité de solvant. Le DS- 4 est une boîte noire qui contient la cellule de détection et l'échangeur thermique de l'effluent.

8- Terminal informatique

Le DX -120 est connecté à un ordinateur. L'installation d'un logiciel approprié permet la commande automatique de DX -120. Deux logiciels sont utilisés pour la mesure quantitative des ions :

- Le PEAK-NET est utilisé pour la mesure des cations
- Le CHROMELEON pour l'analyse des anions

Ces logiciels sont installés dans l'ordinateur avec la carte DX-LAN.

V.2.1.2 Conditions préalables à l'analyse

Pour assurer la viabilité du système chromatographique et pour avoir des bons résultats, il a été nécessaire de prendre les précautions suivantes :

- Conditionner le système chromatographique DX 120, notamment le module auto-supresseur, jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable (conductivité et pression). Cette étape consiste à une circulation d'éluant dans le système chromatographique pendant 1 heure environ
- S'assurer que les concentrations des espèces chimiques dans nos échantillons restent dans le domaine de la linéarité de la méthode. Si non il faut donc effectuer des dilutions pour ne pas encrasser la colonne.
- Vérifier le PH d'échantillons. Le pH des échantillons ne doit pas être en dessous de 2.

V.4-Préparation des solutions elutrices et des standards

V.4.1 Analyse des Anions

Les solutions elutrices ont été préparées en utilisant les matériels et les réactifs suivants :

a) Matériel

- Une fiole jaugée de 500 ml
- Pipettes jaugées de 25 ml et 10 ml

b) Réactifs

- Solution mère de Na_2CO_3 de concentration 2 M
- Solution mère de NaHCO_3 de concentration 0,1 M
- Eau desionisée

La solution éluante préparée contient du carbonate de sodium Na_2CO_3 8 mM et de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 1 mM.

Cette solution élutrice peut être conservée sous des conditions adéquates

Préparation des solutions étalons (standards)

Les solutions mères des étalons

Solution standard de chlorures : à 1000mg L^{-1}

Solution standard de fluorures : à 1000mg L^{-1}

Solution standard de Bromures : à 1000mg L^{-1}

Solution standard de nitrates : à 1000mg L^{-1}

Solution standard de Sulfates : à 1000mg L^{-1}

Toutes les solutions étalons seront préparées en utilisant l'eau desionisée. On utilise une micropipette pour le prélèvement de la quantité de la solution souhaitée et des flacons de 10 ml, pour la préparation des 5 solutions étalons suivantes :

La quantité de la solution mère prélevée a été déterminée en utilisant la relation suivante :

$$C_i V_i = C_f V_f \text{ (loi de la dilution) (II)}$$

C_i : Concentration de la solution mère (connue)

V_i : Volume de la solution mère à prélever

C_f : Concentration finale (fixée)

V_f : volume final de la solution (à préparer)

Le tableau 5.1 suivant représente les concentrations des étalons utilisés pour l'étalonnage du système.

Tableau 5.1 étalonnage des anions

	Concentration en mg L ⁻¹				
	Flacon 1	Flacon 2	Flacon 3	Flacon 4	Flacon 5
Cl ⁻	0,5	1	2	4	5
NO ₂ ⁻	0,5	1	2	4	5
Br ⁻	0,5	1	2	4	5
NO ₃ ⁻	0,5	1	2	4	5
SO ₄ ²⁻	0,5	1	2	4	5

L'eau desionisée a été utilisée pour ramener les solutions préparées au volume voulu.

Il faut noter qu'il appartient à l'utilisateur de décider du nombre d'anions qu'il veut analyser. D'autre part, le choix de la gamme d'étalonnage dépend surtout de la décomposition des échantillons à analyser

V.4 2 Analyse des cations

Eluant

La composition de l'éluant dépend de la nature de la colonne de séparation et de la nature de l'échantillon.

La solution H₂SO₄ (acide sulfurique) 36M est utilisée pour la préparation de l'éluant cationique.

□ Préparation de solutions étalons

Solutions mères des étalons

- Solution standard de sodium à 1000 mg/L
- Solution standard ammonium : à 1000 mg/L
- Solution standard Magnésium à 1000 mg/L
- Solution standard de calcium à 1000 mg/L
- Solution standard de potassium à 1000 mg/L

Les solutions d'étalonnages sont obtenues par dilution dans l'eau désionisée de solutions mères de chaque ion. Ces solutions contiennent l'ensemble des ions (cations) dosées dans une gamme de concentration recouvrant nécessairement celle correspondant aux échantillons à analyser. Elles sont préparées le jour de leur emploi.

Tableau 5.2 donne les concentrations des étalons utilisées pour l'étalonnage du système en analyse cationique.

Tableau 5.2 : Etalonnage de cation

	Concentration en mg/L				
	Flacon 1	Flacon 2	Flacon 3	Flacon 4	Flacon 5
Na ⁺	0,5	1	2	4	5
K ⁺	0,5	1	2	4	5
NH ₄ ⁺	0,5	1	2	4	5
Ca ²⁺	0,5	1	2	4	5
Mg ²⁺	0,5	1	2	4	5

V.4-3 Procédure pour l'analyse

L'analyse des ions est réalisée en procédant de la manière suivante :

- D'abord, l'appareillage est mis en marche en suivant les instructions du constructeur.
- Les conditions de pompage (flux d'éluant) et de détection sont réglées ensuite de manière à obtenir une séparation sélective des pics dans la gamme de concentration des ions à analyser.
- Enfin, il faudra laisser le système s'équilibrer jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable.

V.4-3-1 Etalonnage

L'étalonnage de l'instrument de mesure est le seul moyen d'être sûr de l'exactitude, de la précision, de la validité de nos résultats. Pour que les valeurs donnés par un étalonnage soit en reconnues, il faut que les mesures effectuées soit en traçables.

L'étalonnage du système chromatographique se fait en établissant la droite d'étalonnage pour chaque espèce ionique en fonction de leur concentration.

Ces derniers sont normalement des droites

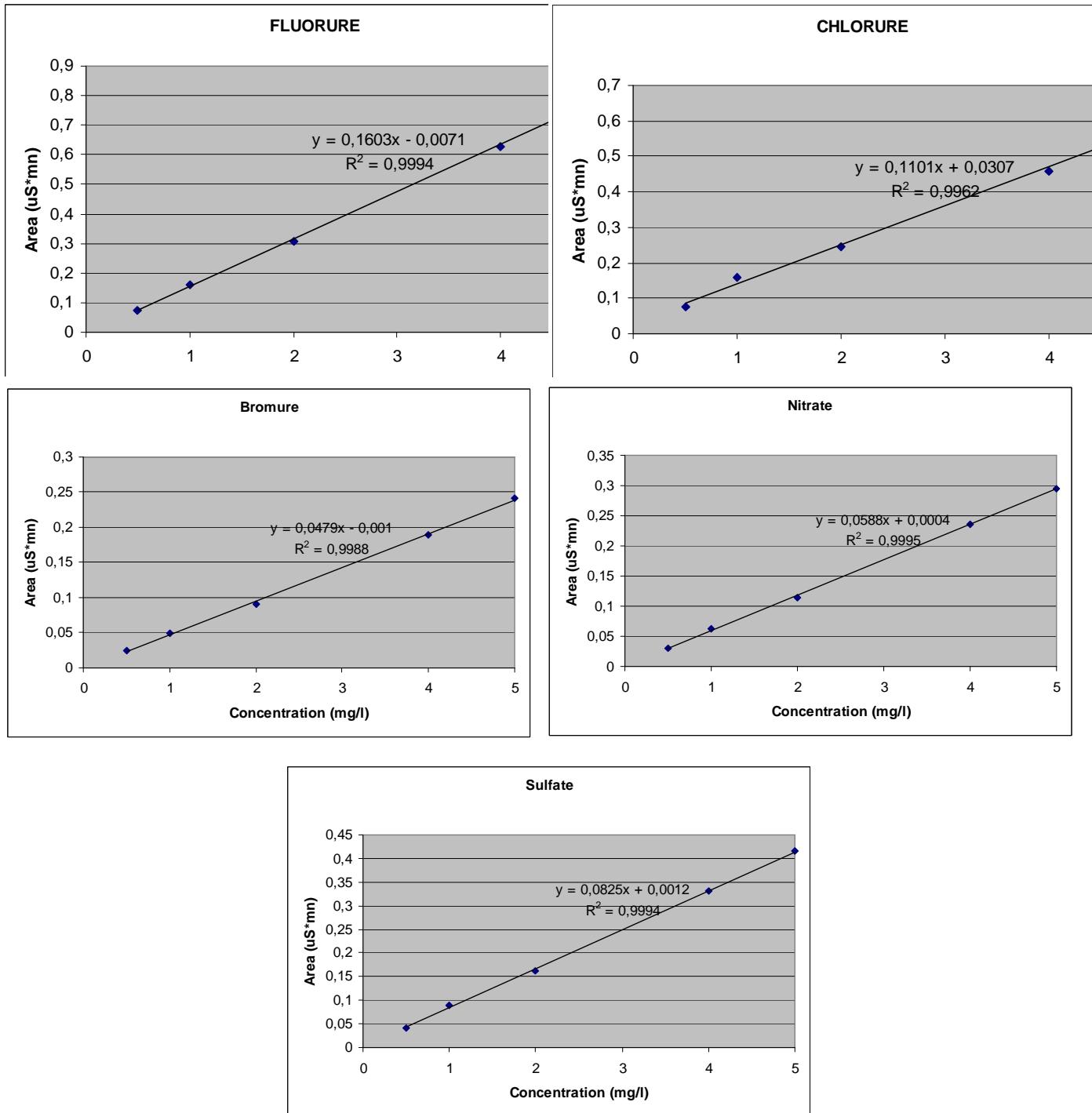


Figure 5-3 Courbes d'étalonnage des anions analysés

V.4-3-2 Essai à blanc

Le blanc est préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser. Ce dernier est un filtre vierge. L'analyse de blanc nous permet de quantifier les anions et les cations présents dans le filtre vierge. L'injection du blanc dans le système chromatographique, nous permet de constater l'absence des pics et la non détection des ions.

V.4-3-3 Mesures des échantillons

Cette analyse est basée sur le fait que l'aire des pics chromatographique est proportionnelle à la concentration ou à la quantité des produits à analyser. Après l'étalonnage, l'injection ultérieure du même volume V de l'échantillon à doser permet à l'aide de la mesure de l'aire du pic reportée sur la courbe d'étalonnage, de connaître la masse ou la concentration recherchée. Cette méthode est plus précise

Dans le cadre de nos analyses nous avons fait de sorte que les anions et les cations à doser soient présents dans la gamme des concentrations de solutions d'étalonnage. Pour ce faire, une petite quantité d'échantillon a été mélangée dans l'éluant. Aucune réaction de précipitation n'est observée lors de cette réaction test. Il n'y a pas eu de dilution éventuel de nos échantillons. Les échantillons sont filtrés sur une membrane filtrante de diamètre moyen de pore de 0,45 µm.

V.4-3-3-1 Mesure des anions

Les anions analysés sont les ions sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), chlorure (Cl^-), Bromure (Br^-), Fluorure (F^-).

La chromatographie ionique utilisée DIONEX-120 (DX-120) est munie d'une colonne de séparation Ionpac AS 14 A.

La concentration de l'éluant fort augmente au cours de l'analyse, créant un gradient de concentration, qui permet d'améliorer la séparation des anions et diminuer leur temps de rétention. Le temps d'analyse total est de 15 min.

V.4-3-3-2 Mesure des cations

Les cations analysés sont l'ammonium (NH_4^+), le potassium (K^+), le sodium (Na^+), le calcium (Ca^{2+}), et le magnésium (Mg^{2+}).

L'analyse se fait en 10 min.

Pour que le résultat d'une mesure soit reconnue comme telle, certain paramètre de contrôles qualité sont indispensables.

Ces particules sont calculé en utilisant les expressions suivants.

Moyenne arithmétique

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Ecart type

$$S_{(n)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

Où \bar{x} : moyenne arithmétique d'une série de mesure

x_i : mesure individuelle

n : nombre de mesure

S : écart type d'une série de mesure

La limite de détection d'une méthode (LDM)

LDM = 3 S

Où S : écart type des replica

Méthode en calcul du ratio de conformité (R)

$$R = \frac{\bar{x}}{LDM_{calculé}} = \frac{\bar{x}}{3S}$$

Ce tableau le 5.3 donne les valeurs de la validité de la limite de détection de la méthode et des limites acceptables des résultats obtenue.

Tableau 5.3 : les paramètres de contrôle qualité

Ions	\bar{x} (mg/L)	LDM (mg/L)	LQM (mg/L)	R
F ⁻	1,101	0,17	0,57	6,4
Cl ⁻	1,531	0,30	1,03	5,1
Br ⁻	1,142	0,21	0,72	5,4
NO ₃ ⁻	2,042	0,30	0,96	6,8
SO ₄ ²⁻	1,783	0,27	0,9	6,6
Na ⁺	1,430	0,25	0,85	5,7
K ⁺	1,407	0,18	0,06	7,7
NH ₄ ⁺	1,278	0,18	0,60	7,1
Mg ²⁺	1,922	0,31	1,03	6,2
Ca ²⁺	1,112	0,16	0,53	6,9

N.B:

LDM : limite de détection de la méthode

LQM : limite de quantification de la méthode

R : ratio de conformité

\bar{x} : moyenne arithmétique de réplique

VI. Résultat et interprétation

Cette étude permet de déterminer les concentrations des ions solubles présentent dans les aérosols prélevés dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo. En général, les prélèvements représentent d'avantages l'état normal de l'atmosphère que les autres prélèvements qui ont été effectué à la station d'Ambohidahy où il y a eu des averses de pluies pendant la matinée. La chromatographie ionique a été utilisée pour déterminer les concentrations des ions dans les aérosols.

VI.1 Bilan ionique

Les tableaux 6.1 et 6.2 regroupe respectivement les concentrations moyennes des cations et anions présentent dans les aérosols prélevés dans les différentes stations de prélèvement des aérosols de la ville Antananarivo. Les bilans ioniques des différentes stations sont représentés à la figure 6.1 et 6.2

Tableau 6 -1 : Concentrations moyennes de cations de trois stations exprimées µg/L

Paramètres	Ambanidia			Ambohidahy			Soarano		
	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM ₁₀
Na ⁺	< 250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250	<250
NH ₄ ⁺	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180
K ⁺	16,2	62,5	78,7	195	123	318	100	366	466
Mg ²⁺	82,5	115	197,5	76,7	75	151,7	27	183	210
Ca ²⁺	412,5	490	902,5	358	352	710	265	645	910
Somme de cations	511,2	667,5	1178,7	629,7	550	1179,7	392	1194	2052

Tableau 6 -2 : Concentrations moyennes des anions de trois stations exprimées µg/L

Paramètres	Ambanidia			Ambohidahy			Soarano		
	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM10	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM10	PM _{2,5}	PM _{10-2,5}	PM10
F ⁻	80,7	357,6	438,3	352	184,4	536,4	93	219,15	312,15
Cl ⁻	273	739,2	1012,2	378,2	522,3	900,5	352	1824,11	2176,11
Br ⁻	<210	<210	<210	<210	<210	<210	<210	<210	<210
NO ₃ ⁻	139,4	293,2	432,6	3,46	6,3	9,76	153,3	100	253,3
SO ₄ ²⁻	579,7	499,63	1079,3	593,15	200	793,15	330,7	365	695,7
Somme des anions	1072,8	1889,63	2962,43	1326,81	913	2239,81	928,3	2508,26	3437,26

La concentration du polluant dans l'atmosphère en mg/m³ est donnée par :

$$C \text{ (mg/m}^3) = (C_x - C_b) \frac{v}{V}$$

Avec :

C_x (mg/L) = Concentration de l'ion dans l'échantillon

C_b (mg/L) = Moyenne des concentrations de l'ion dans le témoin

v(mL) = Volume de reprise des échantillons

V(L) = Volume d'air prélevé

Les tableaux 6.3 et 6.4 nous donnent les résultats en nanogramme par m^3 (ng/m^3).

Tableau 6.3. : Concentration moyenne de cation de trois stations exprimées en ng/m^3

Paramètres	Ambanidia			Ambohidahy			Soarano		
	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀
Na ⁺	<21,41	<21,41	<21,41	<20,8	<20,8	<20,8	<22,23	<22,23	<22,23
NH ₄ ⁺	<15,41	<15,41	<15,41	<15	<15	<15	<16	<16	<16
K ⁺	1,13	5,35	6,48	16,29	10,28	26,57	8,89	32,54	41,43
Mg ²⁺	7,06	9,81	16,87	6,41	6,26	12,67	2,4	16,27	18,67
Ca ²⁺	35,32	41,96	77,28	29,84	29,42	59,269	23,56	57,35	80,91
Somme du cation	43,51	57,12	100,63	52,54	45,96	98,5	34,85	106,16	141,01

Tableau 6.4. : Concentration moyenne des anions des trois stations exprimées en ng/m^3

Paramètres	Ambanidia			Ambohidahy			Soarano		
	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀	PM_{2,5}	PM_{10-2,5}	PM₁₀
F ⁻	6,91	30,62	37,53	29,42	15,41	44,83	8,26	19,48	27,74
Cl ⁻	23,38	62,80	86,18	31,61	43,65	75,26	31,30	162,20	193,5
Br ⁻	<18	<18	<18	<17,5	<17,5	<17,5	<18,6	<18,6	<18,6
NO ₃ ⁻	11,93	25,11	37,04	0,28	0,52	0,8	13,63	8,89	22,58
SO ₄ ²⁻	49,64	42,79	92,43	49,15	16,71	65,86	29,40	32,45	61,85
Somme des anions	91,68	161,32	253,18	110,46	76,27	186,75	82,59	233,02	305,67

Les figures 6.1 et 6.2 illustrent respectivement la répartition des cations et anions dans les aérosols

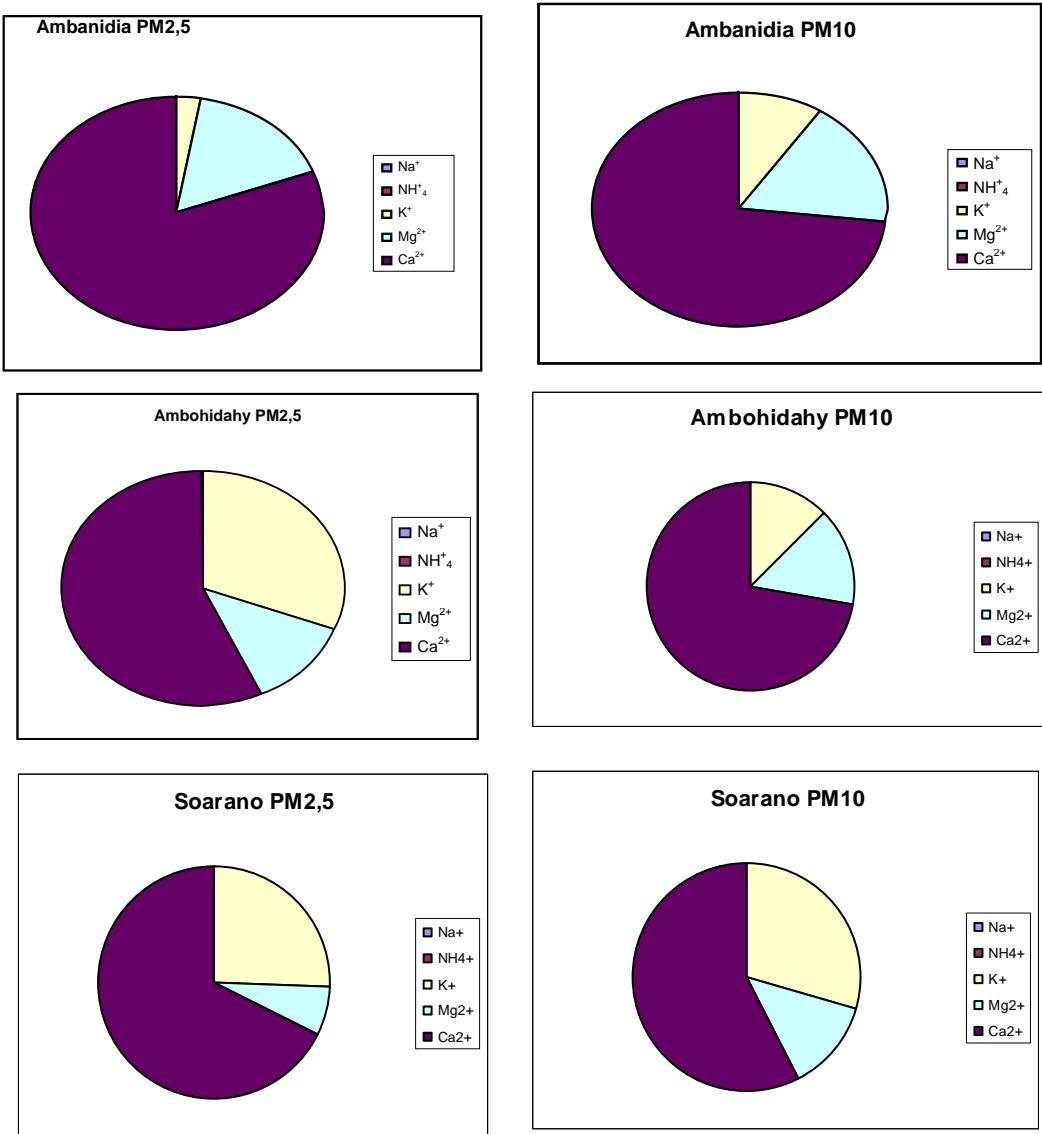


Figure 6.1 : Bilan cationique dans les différentes stations de prélèvements

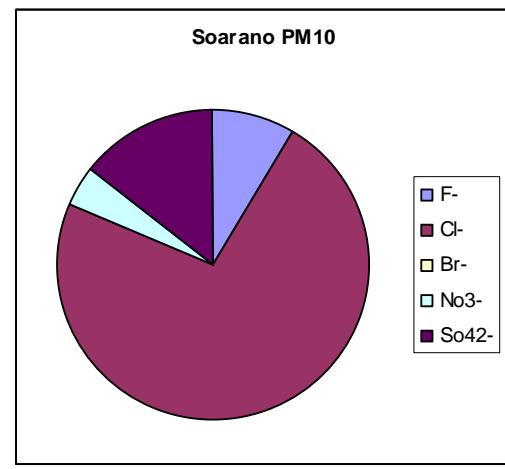
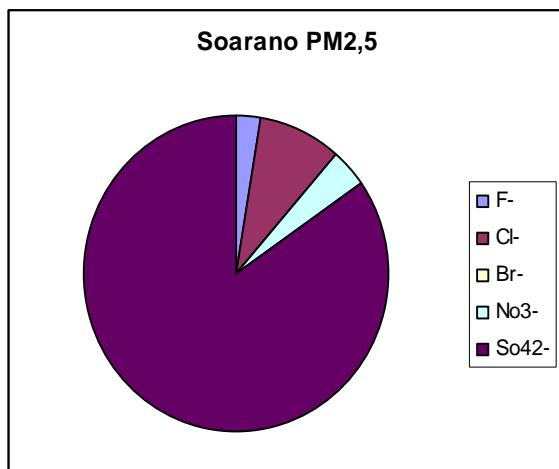
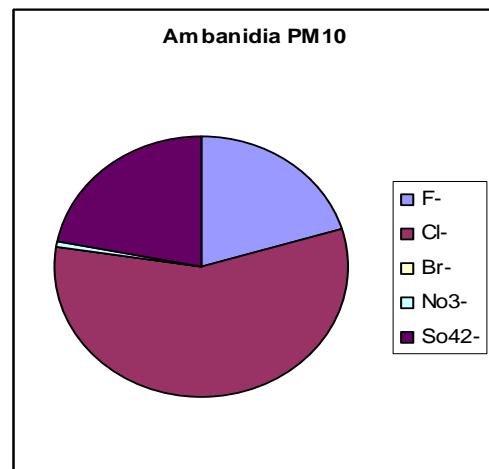
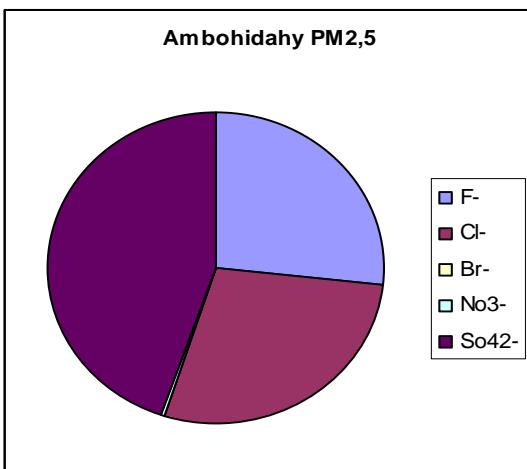
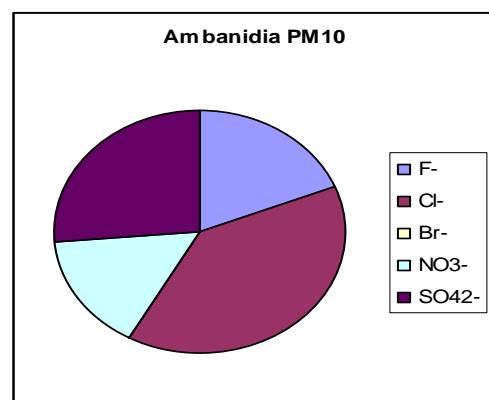
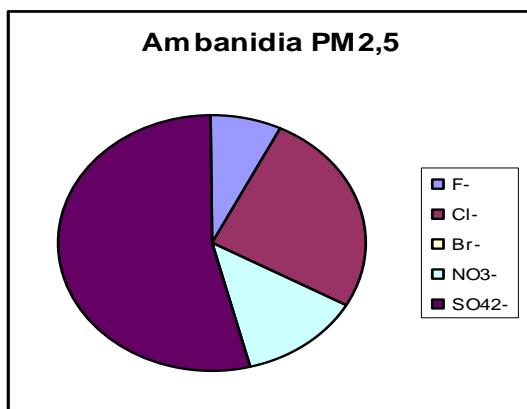


Figure 6.2 : Bilan anionique dans les différentes stations

Le tableau 6.3 représente le rapport entre la somme des cations et la somme des anions.

Tableau 6 : Rapport entre cations et anions.

Station	PM _{2,5} (cations/anions)	PM ₁₀ (cations/anions)
Ambanidia	0,47	0,35
Ambohidahy	0,47	0,60
Soarano	0,42	0,47

Dans les 3 stations de prélèvement, le rapport de la quantité totale de cations mesurés par celle des anions nous donne des valeurs inférieures à 1. Les bilans ioniques montrent un déficit en cations. Les résultats ont montré que ce rapport entre les anions et les cations nous donne des valeurs sensiblement égale à l'exception de deux lieu Ambanidia et ambohidahy où on enregistre des valeurs minimal et maximal pour le PM₁₀. Malgré cette particularité observée, on conclue que ces trois sites de prélèvement présentent le même environnement avec la contribution importante de la circulation automobile comme sources d'aérosols.

Fluorure

Les teneurs mesurées de cet ion dans les différentes stations sont illustrées dans le tableau 6 et sont représentées dans la figure 6.3

Tableau 6-4 : concentration moyenne de fluorure exprimer en µg/L

F ⁻				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /PM _{10 - 2,5}
Ambanidia	80,7	357,6	438,3	0,25
Ambohidahy	352	184,4	536,4	1,908
Soarano	93	219,15	312,15	0,424

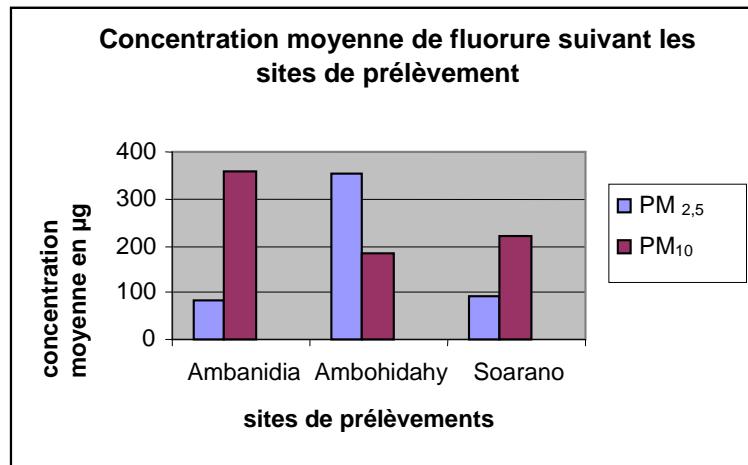


Figure 6.3 : Concentration moyenne de fluorure suivant les sites de prélèvement.

Le tableau 6 enregistre les variations de concentrations du fluorure dans les 3 stations du prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6 -5 : Variation de la concentration de fluorure selon la taille de particule dans les trois stations de la ville d'Antananarivo.

	Concentration de fluorures (F ⁻) en µg/L			
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	80,7	352	175,23	0,40
PM _{10 - 2,5}	184,4	357,6	253,71	0,60

Dans les trois stations du prélèvement de la ville d'Antananarivo, la concentration de fluorure montre que :

Les matières particulaires inférieure 2,5µm (PM_{2,5}), varient de 80,7µg/l à 352µg/l avec une valeur moyenne de 157,23µg/l, soit une proportion de 40%

Les grosses particules (PM₁₀), varient de 184,4µg/l à 357,6µg/l, avec une valeur moyenne 253,71 soit une proportion égale à 60%.

Nous constatons que dans les trois stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo, les fluorures sont plus concentrés dans les grosses particules que dans les fines. Le grand rapport des teneurs fines/grosses (PM_{2,5}) sont enregistrées dans la station d'Ambohidahy avec une valeur approximativement égale à 2 et une valeur inférieure à 1 dans les stations d'Ambanidia et Soarano. De ce fait, les ions fluorures

sont plus concentrés dans les grosses particules à Ambanidja et Soarano, par contre ils sont plus concentrés dans les particules fines à Ambohidahy.

Les teneurs mesurées de cet ion sont inférieurs aux normes, elles ont une valeur moyenne d'environ $214,47\mu\text{g/L}$ soit $0,20547\text{mg/L}$. la norme UNI EN 12457 – 2 fixe une valeur de concentration limites de $1,5\text{mg/L}$, il s'ensuit que les ions fluorures ne présentent pas de danger pour la population, en particulier les riverains de la ville d'Antananarivo.

Chlorure

Ces ions sont en grand parti de la destruction de la couche d'ozone

La figure 6.4 illustre l'action du radical chloré sur l'ozone troposphérique

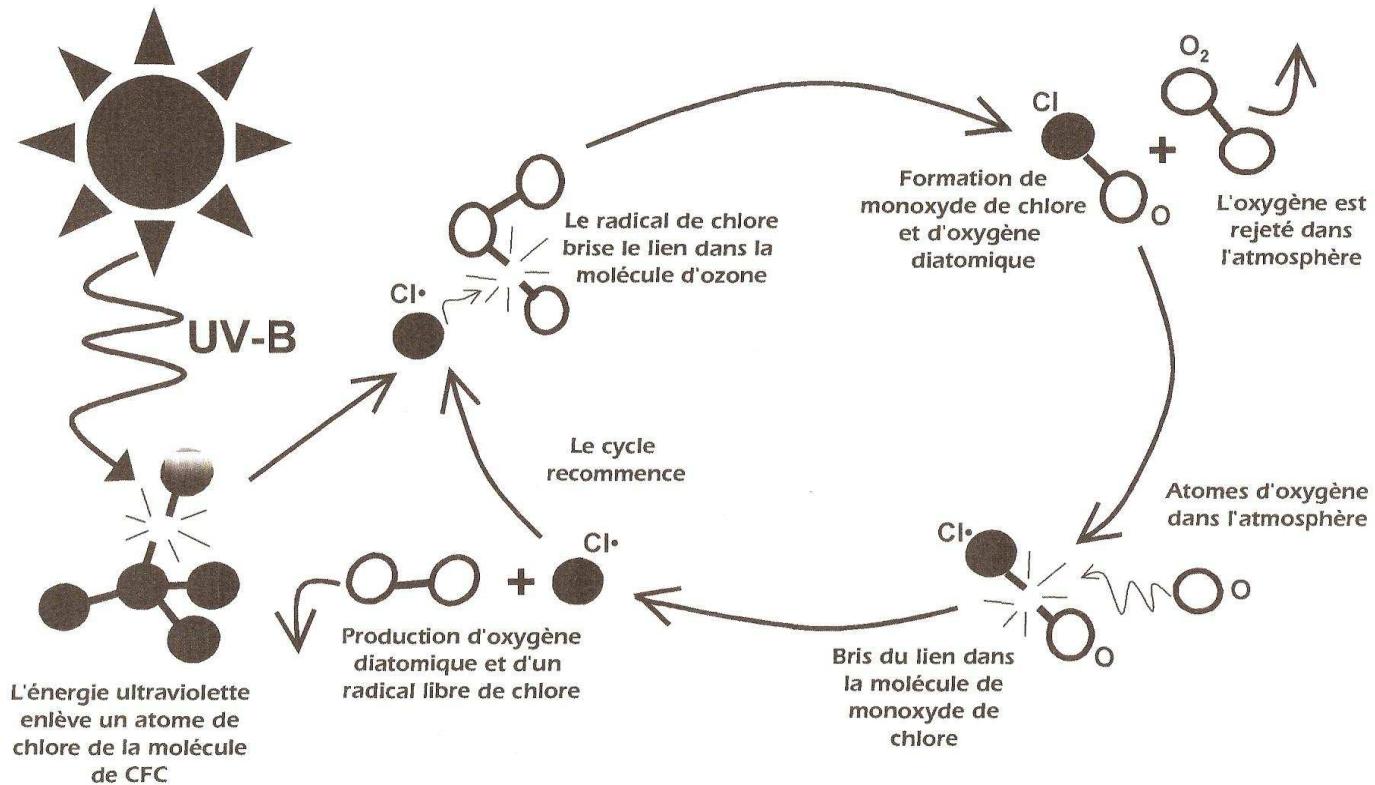


Figure 6.5 : Destruction de l'ozone par les CFC

Le tableau 6.6 montre les variations de concentrations du chlorure dans les différents stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.6 : Concentration moyenne de chlorures

cl ⁻				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /PM _{10 - 2,5}
Ambanidia	273	739,2	1012,2	0,369
Ambohidahy	378,2	522,3	900,5	0,724
Soarano	352	1824,11	2176,11	0,192

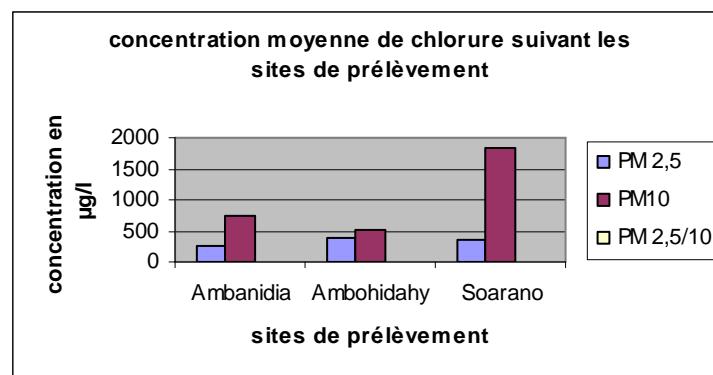


Figure 6.6 Concentration moyenne de chlorure suivant les sites de prélèvement.

Le tableau 6.7 montre les variations de concentrations de chlorure dans les trois stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.7 : variation de la concentration de chlorure selon la taille de particule dans les trois stations de la ville d'Antananarivo.

	Concentration de chlorures (cl ⁻) (µg/L)			
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	273	378,2	334,4	0,25
PM ₁₀	522,3	1824,11	1028,47	0,75

Les concentrations des ions chlorures dans les trois stations de la ville d'Antananarivo, montrent que :

Les particules fines (PM_{2,5}), varient de 273µg/L à 378,2µg/L avec une valeur moyenne de 334,4µg/L, soit une proportion de 25%

Les grosses particules de diamètre compris entre 2,5µm à 10µm (PM₁₀), varient de 522,3 à 1824,11 avec une valeur moyenne de 1028,47, soit une proportion de 75%. Nous concluons que les ions chlorures sont beaucoup plus collectés dans les grosses particules que celle de particule fine.

Les rapports de teneurs fines/grosses (PM_{2,5}/PM_{10-2,5}) des ions chlorures dans les différentes stations sont inférieures à 1. Ce rapport confirme bien, une fois de plus l'hypothèse de la concentration des ions chlorures dans les grosses particules que dans les fines. Le chlorure provient de sources anthropiques dû à l'utilisation des halons. (la climatisation de chambre)

Les aérosols prélevés dans les trois stations de la ville d'Antananarivo, enregistrent une teneur en ions chlorure relative à la valeur moyenne de 681,43µg/l soit 0,68 mg/L, nettement inférieure à la concentration limite de 100mg/L fixé, selon la norme UNI EN 12457 – 2. On en conclue que les ions chlorures ne présentent aucun danger pour la population et l'environnement.

Bromure

Les teneurs en ions, bromures dans les trois stations sont inférieurs à la limite de détection et par conséquent, les ions bromures ne sont pas considérés comme polluant de la ville d'Antananarivo.

Nitrates :

Les Nitrates sont des composés secondaires obtenus par oxydation lors d'une réaction photochimique de NO₂ dans l'atmosphère.

Le tableau 6.8 présente le bilan des concentrations moyennes des ions nitrates dans les trois stations de la ville d'Antananarivo puis représenté par la figure 6.

Tableau 6.8 : Concentration moyenne des Nitrates selon la taille des particules sur les sites de prélèvement.

NO₃⁻(µg/L)				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /10
Ambanidia	139,4	293,2	432,6	0,47
Ambohidahy	3,46	6,3	9,76	0,54
Soarano	153,3	100	253,3	1,53

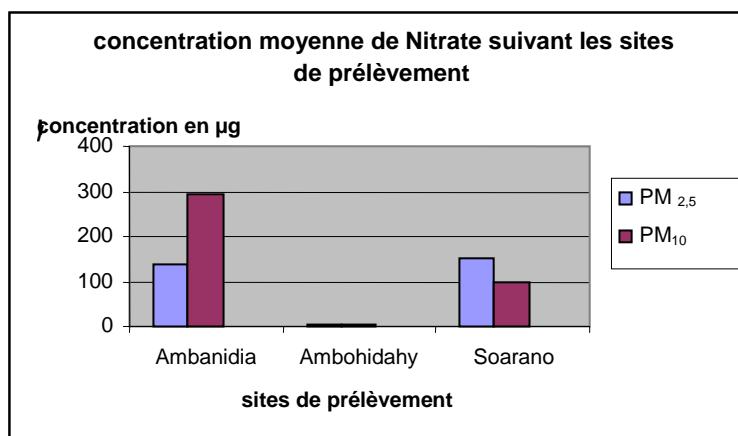


Figure 6.7 : Répartition des concentrations moyenne des Nitrates suivant les sites de prélèvement.

Le tableau 6.9 illustres les variations de concentrations des ions nitrates dans les différents stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.9 : Variation de la Concentration des Nitrates selon la taille des particules dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo

	Concentration de Nitrate NO_3^- en ($\mu\text{g/L}$)			
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	3,46	153,3	98,72	0,43
PM ₁₀	6,3	293,2	133,16	0,57

Dans la ville d'Antananarivo, les aérosols prélevés contiennent en moyenne 98,72 $\mu\text{g/L}$ des ions nitrates dans les particules fines et 133,16 $\mu\text{g/L}$ pour les grosses particules. Il est bien évident que les ions nitrates se concentrent plus dans les grosses particules que dans les particules fines avec une proportion de 57 et 43% respectivement. Le rapport entre les particules fines et grosses dans les stations d'Ambanidia et Ambohidahy sont inférieurs à 1. Pour la station de Soarano le rapport fines/grosses est supérieur à 1. Dans ce cas les ions nitrates se concentrent plus dans les particules fines. Nous en concluons généralement que les ions Nitrates prélevés dans les différentes stations sont du mode grossière. Les nitrates présentent dans les aérosols de l'atmosphère de la ville sont principalement d'origine naturelle. (croûtes terrestres,...)

Le nitrate se forme dans l'atmosphère à partir du dioxyde d'azote (NO_2) ; ce dernier est formé à partir du monoxyde d'azote (NO) qui se dégage essentiellement lors de la combustion des combustibles fossile. Dans l'atmosphère, il est sous la forme HNO_3 (acide nitrique) qui retombe au sol et à la végétation. Cet acide contribue, en association avec d'autres polluants, à l'acidification du milieu naturel.

Effet sur la santé : il entraîne la peroxydation des lipides des membranes cellulaires et induit la libération des radicaux libres très puissants.

Effet sur les végétaux : il est l'une des causes des pluies acides. Le nitrate réduit la croissance de végétaux et la production

Effet sur les matériaux : les nitrates accroissent les phénomènes de corrosion.

La concentration moyenne des ions nitrates analysée dans les trois sites de prélèvement de la ville d'Antananarivo sont inférieurs à la valeur limite de 50mg /L

fixe, selon la norme UNI EN12457-2. Donc les ions nitrates ne présentent aucun danger pour la population et l'environnement.

Le sulfate (SO_4^{2-}) ;

Le sulfate est un composé obtenu par oxydation photochimique de SO_2 gazeux. La concentration des ions sulfates (SO_4^{2-}) est très variables dans les différents stations. La teneur en ions sulfates dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo est représenté dans le tableau 10

Tableau 6.10 : Concentration moyenne de sulfate dans les différents sites.

SO_4^{2-}($\mu\text{g/L}$)				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /PM _{10 - 2,5}
Ambanidia	579,7	499,63	1079,33	1,16
Ambohidahy	593,15	200	793,15	2,96
Soarano	330,7	365	695,7	0,52

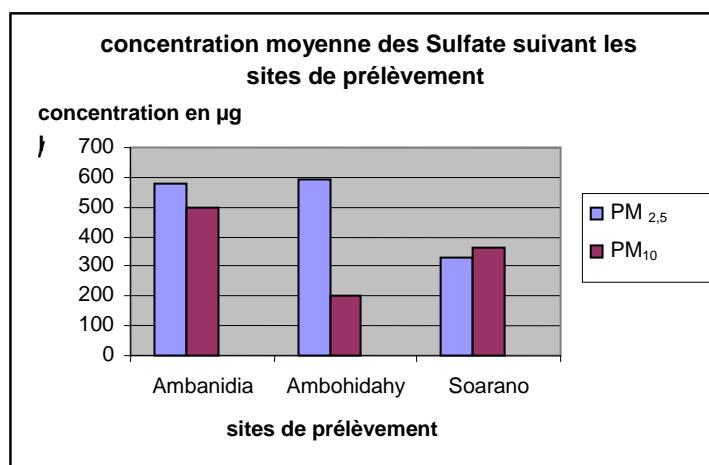


Figure 6.8 :Concentration moyenne des sulfates suivant les sites de prélèvement

Le tableau 6.11 illustre, les variations de teneurs des sulfates dans les trois stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.11 : Variation de la concentration de sulfates selon la taille des particules dans les trois stations de la ville d’Antananarivo.

	Concentration de sulfates SO_4^{2-} en ($\mu\text{g/L}$)			
PM _{2,5}	Min 330,7	max 593,15	moyenne 501,18	proportion 0,58
PM ₁₀	200	499,63	354,87	0,42

La concentration moyenne des ions sulfates enregistrés dans les trois sites de prélèvement de la ville d’Antananarivo est de 501,18 $\mu\text{g/L}$. Cette valeur est inférieure à la valeur limite maximale admissible de la norme UNI EN 12457 – 2 fixé à 250mg/L. De ce fait, la teneur de sulfates enregistrés dans les différents lieux de prélèvement ne présente aucun danger pour la population. Les résultats montrent que :

Le sulfate dans les particules fines (PM_{2,5}) dans les trois stations varient de 330,7 $\mu\text{g/L}$ à 593,15 $\mu\text{g/L}$ avec une valeur moyenne de 501,18 $\mu\text{g/L}$ soit une proportion de 58%

Le sulfate dans les grosses particules (PM_{10 – 2,5}) dans les sites prélèvement varient de 200 $\mu\text{g/l}$ à 499,63 $\mu\text{g/l}$ avec la moyenne de 354,87 $\mu\text{g/l}$, soit une proportion de 42%

Pour la séparation des particules (fines/grosses), ce rapport des teneurs entre fines et grosses particules est toujours supérieur à 1 excepté par le site de Soarano. En effet, les ions sulfates connaissent un taux faible de grosses particules rendant le rapport fine sur grosse favorable aux particules fines. Le sulfate provient principalement de la combustion de combustible fossiles (charbon, fuels...) et par les sources ponctuelles plus importantes (chaufferies urbaines,...) ou centrale de production électrique...).

Dans l’atmosphère, les sulfates sont souvent associés au cation NH_4^+ (à raison de 80%) [2]. Comme la balance ionique est en faveur des anions, il existe un déficit de charge positive, compensé par l’apport des ions H^+ . Ce phénomène explique l’aérosol et donc les pluies ou neiges formées autour de l’aérosol après captation de vapeur d’eau présentent toujours un pH acide.

Effet sur la santé : les sulfates sont un irritant des muqueuses, de la peau et des voies respiratoires.

Inhalé à concentration de quelque $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air, il est absorbé à 85 – 99% par la muqueuse du nez et du tractus respiratoire supérieur du fait de sa grande solubilité.

Effet sur la végétation : leur effet direct sur les végétaux, ils peuvent changer les caractéristiques des sols, notamment des sols acides (granites, grès...)

Effet sur les matériaux : le sulfate apporte sa contribution au processus de dégradation des matériaux. L'acide sulfurique formé en présence d'eau réagit avec le calcium contenu dans les particules et donne naissance à des cristaux de gypse ($\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui jouent un rôle important à la dégradation des monuments tant par leur action mécanique que chimique

Ion sodium et Ammonium :

Ces ions proviennent essentiellement des sources marines.

Les teneurs en ions sodium et ammonium sont toutes inférieures à la limite de détection. Ceci s'explique par l'éloignement des sites de la zone littorale, donc de la non contribution de la mer comme source d'aérosols.

Ion potassium (K^+)

Le tableau 6.12, donne la concentration moyenne des ions potassium de l'aérosol inorganiques dans les différents sites de prélèvements.

Tableau 6.12 : Concentration moyenne des ions potassium

K^+ ($\mu\text{g}/\text{L}$)				
Station	PM_{2,5}	PM₁₀	Total	Rapport PM_{2,5} /PM_{10 - 2,5}
Ambanidia	16,2	62,5	78,3	0,25
Ambohidahy	195	123	318	1,58
Soarano	100	366	466	0,27

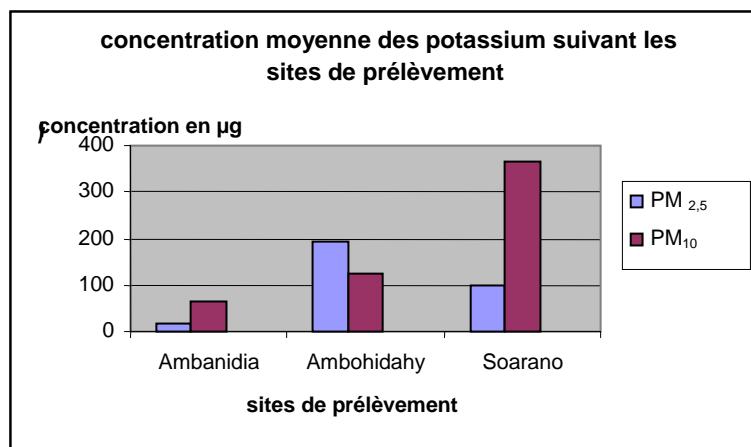


Figure 6.9 Concentration moyenne des ions potassium suivant les sites de prélèvement.

Dans le tableau 6.13, on enregistre les concentrations moyennes des différents sites du prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.13 : Variation de la concentration des ions potassium selon la taille de particule dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Concentration de potassium K ⁺				
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	16,2	195	103,73	0,36
PM ₁₀	62,5	366	183,83	0,64

La teneur moyenne en ion potassium (K⁺) dans les différents sites de prélèvement de la ville d'Antananarivo est de 103,73 et de 183,83 pour PM_{2,5} et PM₁₀ respectivement ; soit une proportion de 36% PM_{2,5} et de 64% (PM₁₀).

Les concentrations les plus élevées de potassium dans les sites de prélèvements de la ville d'Antananarivo se retrouvent Ambohidahy pour les PM_{2,5} 195 µg/L et à Soarano tous les PM₁₀, à 366 µg/L. Les concentrations les moins élevées sont dans le site d'Ambanidja avec 16 µg/L pour PM_{2,5} et 62,5 µg/L pour PM₁₀.

Le rapport fines/gros des ions potassium enregistrés dans les différents sites est inférieur à 1 excepté pour le site d'Ambohidahy. Cette particularité montre un taux faible des ions potassium dans les grosses particules sur le site d'Ambohidahy rendant les rapports fines sur grosses favorable aux particules fines. Par contre dans les sites d'Ambanidja et à Soarano la répartition des particules (fines/grosses) est favorable aux grosses particules.

Magnésium (Mg^{2+}) :

Les concentrations de magnésium ne sont pas tellement dépendantes des activités humaines, donc le magnésium n'est pas utilisé comme indicateur du stress lié à la pollution. Toutefois, les ions magnésium font partie des cations les plus abondants dans les aérosols atmosphériques.

Le tableau 6.14, montre la variation de la concentration des ions magnésium dans les différentes stations de prélèvement en fonction de leur dimension.

Tableau 6.14 : Concentration moyenne des ions magnésium

Mg^{2+}				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /PM _{10-2,5}
Ambanidja	82,5	115	197,5	0,71
Ambohidahy	76,7	75	151,7	1,02
Soarano	27	183	210	0,14

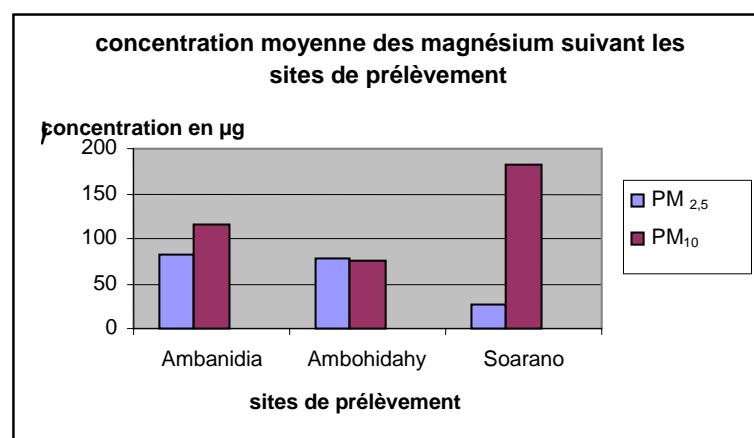


Figure 6. 10 : Concentration moyenne des ions magnésium suivant les sites de prélèvement.

Le tableau 6.15, représente les variations de concentration des ions magnésium dans la ville d'Antananarivo selon la taille des particules.

Tableau 6.15 : Variations de concentration

	Concentration de Magnésium (Mg^{2+})			
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	27	76,7	62	0,33
PM ₁₀	75	183	124,33	0,67

Dans la ville d'Antananarivo, les teneurs en ions magnésium enregistrés dans les trois stations de prélèvement montrent que :

- les particules fines varient de 27 $\mu g/L$ à 76,7 $\mu g/L$, soit une valeur moyenne de 62 $\mu g/l$ avec une proportion de 33% ;
- dans les grosses particules, elles varient de 75 $\mu g/L$ à 183 $\mu g/L$, soit avec une valeur moyenne de 124,33 $\mu g/L$ soit une proportion de 67%.

Le rapport fine sur grosse enregistré dans les trois stations est inférieur à 1, à l'exception du site Ambohidahy. Donc, dans la ville d'Antananarivo, les ions magnésium se concentrent plus dans les grosses particules que dans les fines, dans les stations d'Ambohidahy, Ambanidja et Soarano. Par contre, dans la station d'Ambohidahy, ce rapport est légèrement supérieur à 1, rendant le rapport fine sur grosse favorable aux particules fines.

Ion Calcium (Ca^{2+})

Le calcium, le cation le plus commun trouvé dans les aérosols. Il provient de la source marine, mais aussi des activités humaines.

Le tableau 6.16 ci-après regroupe les résultats de concentration moyenne des ions calcium (Ca^{2+}) dans les différents sites de prélèvement.

Tableau 6.16 : Concentration moyenne des ions calcium.

Ca^{2+}				
Station	PM _{2,5}	PM ₁₀	Total	Rapport PM _{2,5} /PM _{10-2,5}
Ambanidia	412,5	490	902,5	0,84
Ambohidahy	358	352	710	1,01
Soarano	265	645	910	0,41

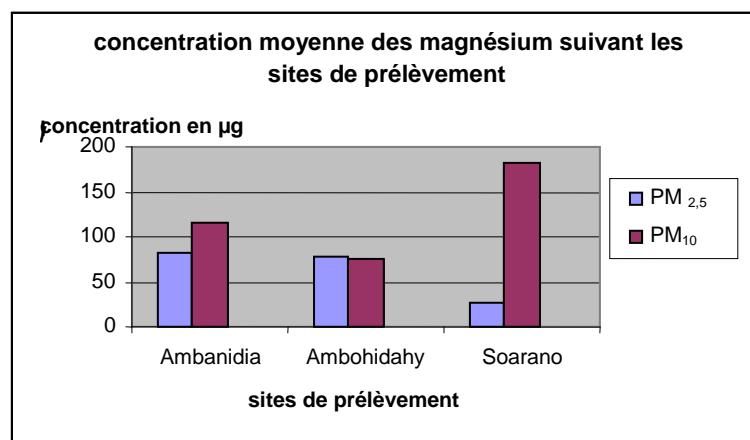


Figure 6.11 : Concentration moyenne des ions calcium suivant les sites de prélèvement

Le tableau 6.17, montre les concentrations moyennes des résultats obtenues pour les matières particulières en suspension dont les particules ont respectivement un diamètre inférieur entre 10 et 2,5 μm dans les différentes stations de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

Tableau 6.17 : Variation de la concentration des ions calcium dans les différents sites de prélèvement de la ville d'Antananarivo.

	Concentration de Calcium (Ca^{2+})			
	Min	max	moyenne	proportion
PM _{2,5}	265	412,5	345,16	0,41
PM ₁₀	345	645	495,66	0,59

Calcium (Ca²⁺) : le calcium se présente en grande quantité pour tous les sites de prélèvement par rapport aux autres cations. Dans les sites de prélèvement, les aérosols prélevés contiennent en moyenne 345,16µg/L d'ion calcium pour les particules fines et 495,66µg/L dans les grosses particules. D'après les résultats dans le tableau 16, la concentration d'ion calcium dans les grosses particules est supérieure à celle des particules fines, avec une proportion de 59% et 41% respectivement.

Le rapport fines et grosses des ions calcium dans les différents sites de prélèvement est inférieur à 1 à l'exception du site d'Ambohidahy. Cela montre que dans les deux sites (Ambanidia et Soarano) les ions calcium sont plus concentrés dans les grosses particules que dans les fines rendant le rapport fine sur grosse favorables aux grosses. Quant au site d'Ambohidahy ce rapport est favorable aux fines particules.

Nous concluons que dans les différents sites de prélèvement de la ville, les particules fines proviennent des procédés industriels de gaz d'échappement de véhicule et du chauffage du bois. Les sources naturelles comme l'érosion des sols, le feux de brousse, sont aussi des sources non négligeables. Les particules les plus fines sont surtout des particules secondaires résultant de réaction chimique de gaz et de particules déjà présentent dans l'atmosphère.

CONCLUSION

L'aérosol a une part prépondérante dans la pollution atmosphérique. Son influence sur l'évolution du climat et son impact sur la santé ne sont plus à démontrer. Mais les approches restent souvent assez quantitatives en raison du manque de donnée (norme surtout). Il est nécessaire de connaître la taille et la composition chimique des particules pour les différentes tailles.

Dans les sites étudiés l'air contient des aérosols à des teneurs ions solubles dans l'eau moins faibles. La fraction respirable des anions est nettement inférieure aux normes ce qui ne présente aucun danger pour la population. La collecte sélective des particules par fraction en fonction de la taille est d'une grande importance dans l'étude des impacts sur la santé ; seuls les particules ayant un diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$ sont nocives, les autres ont un effet négligeable puisqu'elles sont filtrées au niveau du nez.

Les échantillons analysés sont prélevés dans les trois stations de la ville d'Antananarivo (Ambanidja, Ambohidahy, Soarano) et les aérosols contiennent les ions suivants : les fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}), ions potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) D'autres ions comme les bromures, ions sodium et ammonium sont inférieurs à la limite de détection.

Le sujet de cette mémoire est tout à fait novateur pour la première fois, une étude sur l'analyse des échantillons d'air par chromatographie ionique a été menée dans le laboratoire de Madagascar – INSTN

L'utilisation de la chromatographie ionique permet de séparer et de déterminer simultanément les concentrations d'espèces ioniques ou des composés polaires solubles dans l'eau présentent dans les aérosols. La méthode constitue un outil très puissant dans cette étude vu son caractère séparatif, l'absence des risques de contamination, la sensibilité et son coût.

Les résultats obtenus montrent que le secteur du transport (circulation routière), considérait comme première source de la pollution de la ville, n'a pas encore atteint un niveau qui pourrait altérer la qualité de l'air.

Les teneurs en F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , dans les aérosols d'Antananarivo varient entre 80,7 $\mu g/L$ à 352 $\mu g/L$, 273 à 334 $\mu g/L$, 3,46 à 153,3 $\mu g/L$, 33,07 à 593,15 $\mu g/L$; 16,2 à 19,5 $\mu g/L$ 27 à 76,7 $\mu g/L$ et 265 à 412,5 $\mu g/L$ respectivement PM 2,5. Puis elles varient entre 184,4 à 357,6 $\mu g/L$; 522,3 à 1824,1 $\mu g/L$, 6,3 à 293,2 $\mu g/L$, 200 à 499,63 $\mu g/L$, 62,5 à 366 $\mu g/L$; 75 à 183 $\mu g/L$, 345 à 645 $\mu g/L$; respectivement par PM $_{10-2,5}$

Lors de l'analyse d'échantillon, certaines des nos résultats d'analyse sont inférieures à la limite de quantification. Elles doivent être interprétées en considérant que l'incertitude associée à la mesure est plus grande.

Cette étude des ions solubles dans les aérosols de la ville montre que certains ions comme Cl^- et SO_4^{2-} sont suffisamment présentes dans les aérosols collectés. Ces deux derniers sont des composés à surveiller, car elles peuvent tôt ou tard altérer la qualité de l'air de la ville en nuisant, donc à la santé humaine.

Si les flux des polluants rejetés sont importants, vu leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement, il est temps non seulement de réduire ces émissions polluantes, mais aussi de penser au traitement de l'air. Cependant, il est nécessaire de mener des études beaucoup plus approfondies sur la méthode d'analyse des ions dans les aérosols et sur l'origine de ces constituants chimique, pour surveiller l'évolution de la menace environnementale.

Sur le plan scientifique, il est également important de continuer et d'améliorer la recherche sur les aérosols urbains, mais aussi de conduire des investigations sur l'évolution de la qualité de l'air dans l'espace et dans le temps.

ANNEXE I : l'expression de β dans l'équation (1.40)

$$avec \beta = \frac{1}{\frac{\bar{v}}{\bar{\delta}} x \frac{4\bar{D}}{\bar{v} + \frac{\bar{\delta}}{2}}}$$

$$\bar{v} = \frac{V_{p1} + V_{p2}}{2} \quad \bar{D} = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

$$\bar{\delta} = \sqrt{\bar{\delta}_1^2 + \bar{\delta}_2^2} \quad \text{et} \quad \bar{V}_m = \sqrt{\bar{V}_{m1}^2 + \bar{V}_{mp2}^2}$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1) John H Seinfeld, Atmospheric Chemistry and physics of Air pollution, 73778p
- 2) Rasamuel Mamisoa Fanomeantsoa, Application de la technique d'Analyse par Fluorescence X à réflexion totale à l'étude quantitative de la distribution granulométrique des éléments toxiques indésirables et PM₁₀ dans l'air de la Région de Vakinankaratra et de la ville d'Antsirabe DEA, 29 décembre 2003
- 3) Masclet. Pet cahier H – l'aérosol atmosphérique, Caractéristiques physico-chimiques. ANALUSIS Magazine, 1998 N°G ?
- 4) André RENOUX et Denis BOULAUD –physiques des aérosols (Partie1) Techniques de l'Ingénieur. sciences Fondamentales N° AF 3612, vol AF4, 2003, 15p
- 5) André RENOUX et Denis BOULAUD –physiques des aérosols (Partie2) Techniques de l'Ingénieur. sciences Fondamentales N° AF 3613 HS, vol AF4, 2003, 26p
- 6) Laborde J.C Le comportement des Aérosols : de l'installation à l'environnement, institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire, GIF SUR – YVETTE Cedex, 2005, 11p.
- 7) Saldo.V. Etude du dépôt d'Aérosols dans des conduits en écoulement turbulent. Thèse un Université de Provence, 1986
- 8) Bruno Sportisse, quelques Aspects de la modélisation de la pollution atmosphérique, annales des ponts et chaussés N° 107-108, Etudiants scientifiques médicales Elsevier SAS.2003 12p
- 9) Alain KLEITZ et Denis BOULAUD. Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols. Technique de l'Ingénieur. mesures et contrôles, vol : RC2, N° R2360 HS 1995, 28 p
- 10) Barbe LEBORGNE M Etude expérimentale et théorique de la coagulation des aérosols liquides, . thèse d'Etat Paris XII (<Pate), 1987,220 p.

- 11) Perrin.M.L, Etude de la dynamique d'aérosols fins produits artificiellement, Application à l'atmosphère, thèse paris VI, rapport CEAR 5062, 1980, 140 p
- 12) Camerdon Marie Développement d'une module de thermodynamique pour la formation des aérosols organiques secondaires, université Paris VII, DEA Juillet 2003, 93 p
- 13) UNEP : Programme de Nation Unies pour l'Environnement Division Technologie, Industrie et Economie
 - protection de la couche d'ozone : Elimination progressive de SAO dans les pays en développement, Manuel de Formation des Agents des Douanes, 2001, 212 p
- 14) Shaw C.Y ; Tamura G T Les ions de l'air et le confort humain. DIGEST de la construction Canada, publié l'origine en Avril, 1979, 13 p
- 15) http : WWW/ Pollution de l'air.htm – L'air et les polluants, 2000, 8 p
- 16) WWW/ Génie et environnement-ionisation.htm. L'ionisation les effets bénéfiques -loi Bricard- La pollution dans l'air les effets de l'ozone
- 17) Renoux.A – Etudes des ions radioactifs de l'atmosphère thèse d'Etat, Paris VII, Rapport CEAR 2771, 1965, 90 p
- 18) Renoux.A et TYMEN.G. Calcul des coefficient de fixation des petits ions positifs et négatifs en atmosphère bipolaire symétrique. Chemosphère N°7, p-393-400 (1977)
- 19) Dionex corporation DX – 120 ion chromatograph operator's Manual. Document N° 0311 83. Révision 03 september 1988.162 p
- 20) Programme d'accréditation des laboratoires d'Analyse environnementale. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie. Bibliothèque nationale du Quebec, 2002, 27 p
- 21) Dionex corporation Peak Net et IA Sowftware User's Guide, Révision 02 April 2002 – 173 p
- 22) Ecoles de Mines Saint Etienne chromatographie ionique. Méthodes instrumentales d'analyse et caractérisation 30 p

- 23) Centre d'expertise en Analyse Environnementale du Quebec
 - Détermination des anions en faible concentration dans l'eau de consommation : méthode par chromatographie ionique. MA 303 ions ministère du développement durable de l'environnement et de porcs du quebec (2005).21.p
- 24) Dionex corporation CHROMELEON tutorial and user Mnuel. Chromatograph. Management system. April 2005 158 p
- 25) Dugay j, jardy A, Doury-Berthod.M L'Analyse des cations par chromatographie ionique I phases stationnaires et Méthodes de séparation. ANALUSIS Vol 23, Fase 5, 1995, 13 p
- 26) Dugay j, jardy ,A, Doury Berthod M L'Analyse des cations par chromatographie ionique II Méthodes de détection, Alalusis vol 24 Fasc6, 17 p
- 27) Compiano A M, Mauron A, Cazes.B La chromatographie ionique ; un couplage réussi colone / autosupresseur
- 28) QUISEFT.J.P et Gaudichet A, -Prélèvement des aérosols atmosphériques et analyses inorganiques Awalusis MAGASINE, 1998, 26, N° 9,17 p
- 29) Pierre MASCLET, Nicolas MARCHND , Méthodes de prélèvement et l'analyse des aérosols vol : p5, N° p4040, 2004, 8p
- 30) Sandrine irace Guifand et jean jacques Aaron, L'ANALYSE en Chimie Environnemental : Du prélèvement au dosage. N° 277-78, 2004, 6p
- 31) Lafon V, Brown A, Watts J.F et Quiseft j p Protocole expérimental d'analyse de la surface des aérosols atmosphérique exemples des particules émises par la combustion automobile vol 10 Fasc10, 2000, 9p
- 32) Bounakla.M, EL Hamdaoui .A, Embarchik, Ibn Majah.M
 - Fluorescence X, pour l'évaluation de la pollution atmosphérique des villes de Safi et El youssoufia, centre National de l'énergie, des Sciences et Technique Nucléaire, Rabat, Maroc, Marocio, 13 Mars, 1999, 7p.
- 34) Pierre LECLOIREC, Professeur
 Introduction aux traitement de l'air Technique de l'Ingénieur. Environnement. Vol G₂, N° G1700, N° HS 2002.
- 35) Jean NOEL Jambert, Les odeurs dans l'air : de la pollution osmique à la gêne olfactive

36) André Bailly, Michel CLERC-RANAUD, Emmanuel RUTMAN et Claude TERNANT. Traitement de l'air et Climatisation. Généralités Vol 5, N° BE9270.2001

RESUME

Le milieu urbain est caractérisé par les concentrations cumulées d'activités (industries, chauffages, transports), d'émissions de polluants (cheminées, pots d'échappements), de concentration dans l'air et surtout de populations exposées aux effets. Tous ces éléments font que les populations urbaines sont confrontées à un risque sanitaire accru, notamment pour les sujets les plus sensibles.

Trois sites de la ville d'Antananarivo ont été choisis évaluer la pollution des ions solubles dans l'eau dans les aérosols de la ville due aux activités humaines notamment au transport routier. Les échantillons à analyser se sont présentés comme aérosols collectés sur filtres. Afin de pouvoir évaluer ces pollutions, nous avons utilisé l'échantilleur dichotomons pour la collecte des particules et la méthode d'analyse par chromatographie ionique pour analyser des ions. Avec ce système d'échantillonnage, il était possible d'effectuer une collecte permettant la séparation des particules respirables (PM_{10}) et inhalable ($PM_{2,5}$) sur deux filtres de diamètres différents. Les aérosols ont été prélevés à 1,40 m du sol. Les filtres imprégnés dans l'eau desionisé sont agités pendant 30 minutes, pour obtenir un échantillon représentatif après filtration. Certains ions : NH_4^+ , Na^+ , Br^- sont inférieurs à nos limites de détection. Ces sont les ions Ca^{2+} , et SO_4^{2-} qui sont majoritaires dans les aérosols collectés de la ville d'Antananarivo.

Mots-clès : Aérosol urbain, pollution particulaire, chromatographie ionique, analyse, méthode de détection.

SUMMARY

The urban environment characterized by concentration accumulated activities (industries- heating- transports) polluted emission (chimney, silencer....) concentration in atmosphere and especially people exposed in effects.

All this elements make that the urban people are confronted in increasing sanitary risk, especially for the most susceptible subject;

Three places in Antananarivo are chosen to value ions soluble in water, in aerosols of the town by human activities especially in road transport; samples analysis are presented like collected aerosols in filters. . In order to value these pollutions, we used "dichotomous" samples to collect the particles and analysis method by ionic chromatography to analysis ions. With sampling system, it is possible to carry out collect to be allowed the separation of breathed and inhaled particles in two filters of different diameter. The aerosol are to be deduct in advance to 1,40m of ground. The filters impregnated into water without ions are waged during 30 minutes , to obtain samples representative after filtration. Some ions NH_4^+ , Na^+ , Br^- are lower in our detection limits.

These are Ca^{2+} and SO_4^{2-} that the majority is collected from Antananarivo aerosols.

Keywords: Aerosol urban, pollution by particulate, Ion chromatography, analysis, detection methods

Encadreurs :

RANDRIANARIVONY Edmond

Professeur Titulaire

Impétrant :

NASSUR Roubanta

GCM 034 01 774 40

E-mail : roubanta_nassur@yahoo.fr

Lot 28 Al Antanambao Ambohimangakely

RAKOTONDRAMANANA Hery Tiana

Maître de Conférence