

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	i
NOMENCLATURE	vi
LISTE DES ABREVIATIONS	x
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ANNEXES	xv
INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	4
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L’AIR	5
1.1. Définition.....	5
1.2. Origines de la pollution de l’air	5
1.2.1. Production d’énergie thermique.....	5
1.2.2. Industries	5
1.2.3. Transports et automobile.....	5
1.2.4. Déchets.....	5
1.2.5. Activités agricoles.....	5
1.3. Classification des polluants de l’air	5
1.3.1. Particules.....	6
1.3.1.1. Particules solides	6
1.3.1.2. Particules liquides.....	6
1.3.2. Polluants gazeux	6
1.3.2.1. Gaz.....	6
1.3.2.2. Vapeurs.....	7
1.3.3. Odeurs	7
1.4. Six polluants classiques de l’air.....	7
1.4.1. Dioxyde de soufre (SO ₂).....	7
1.4.2. Oxydes d’azote.....	7
1.4.3. Ozone	7

1.4.4. Composés organiques volatils.....	7
1.4.5. Monoxyde de carbone.....	8
1.4.6. Matières particulaires.....	8
1.5. Carbone noir	8
1.6. Effets de la pollution de l'air	9
1.6.1. Effets sur la santé	9
1.6.1.1. Type de polluant	9
1.6.1.2. Concentration des polluants	9
1.6.1.3. Durée d'exposition	9
1.6.1.4. Sensibilité de la personne	9
1.6.1.5. Activité physique.....	9
1.6.2. Effets sur l'environnement.....	9
1.6.2.1. Végétation.....	10
1.6.2.2. Milieux aquatiques	10
1.6.2.3. Sols	10
CHAPITRE 2 : MATIERES PARTICULAIRES ET CARBONE NOIR.	11
2.1. Matières particulaires	11
2.1.1. Définition	11
2.1.2. Origines et classifications	11
2.1.2.1. Origines	11
2.1.2.2. Classifications.....	11
2.1.3. Compositions chimiques des matières particulaires	11
2.2. Carbone noir	12
2.2.1. Sources de carbone noir	12
2.2.2. Formation des agrégats et des agglomérats.....	12
2.2.3. Types et caractéristiques du noir de carbone	13
2.2.3.1. Noir de tunnel	13
2.2.3.2. Noir d'acétylène	13
2.2.3.3. Noir de fourneau.....	13
2.2.3.4. Noir de fumée	13
2.2.3.5. Noir thermique.....	13

2.2.4. Propriétés du noir de carbone	13
2.2.4.1. Propriétés physiques	13
2.2.4.2. Propriétés chimiques	13
2.2.5. Composition du noir de carbone	14
2.3. Durée d'exposition	14
2.4. Dépôts des particules dans les voies respiratoires	14
CHAPITRE 3: THEORIE DE LA FLUORESCENCE X A REFLEXION TOTALE....	15
3.1. Généralités et rappels théoriques	15
3.1.1. Historiques	15
3.1.2. Rayons X.....	15
3.1.2.1. Définition.....	15
3.1.2.2. Production des rayons X.....	15
3.1.2.3. Source d'excitation de fluorescence X	15
a) Source radioactive	16
b) Tube à rayons X	16
3.1.3. Interaction des rayons X avec la matière	17
3.1.4. Expression générale de l'intensité fluorescente de l'élément j	18
3.1.4.1. Echantillon infiniment mince	22
3.1.4.2. Echantillon infiniment épais.....	22
3.1.4.3. Echantillon dit transparent.....	22
3.2. Avantages de l'analyse par fluorescence X à réflexion totale.....	23
3.3. Evaluation des erreurs	23
3.3.1. Erreur systématique.....	23
3.3.2. Erreur aléatoire.....	23
PARTIE EXPERIMENTALE	24
CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES	25
4.1. Procédures de prélèvement d'aérosols	25
4.1.1. Choix du site de prélèvement.....	25
4.1.2. Echantillonneur d'air GENT	26
4.1.2.1. Description de l'échantillonneur d'air GENT	26
4.1.2.2. Principe de fonctionnement de l'échantillonneur d'air GENT.....	28

4.1.2.3. Mode de prélèvements d'air	28
a) Préparation des filtres	28
b) Déroulement de prélèvements d'aérosols	28
4.1.3. Réflectomètre Modèle 43D	28
4.1.3.1. Eléments constitutifs du réflectomètre	29
4.1.3.2. Fonctionnement du réflectomètre M43D	29
4.2. Méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale	30
4.2.1. Caractéristiques de la chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale	30
4.2.2. Principe de la fluorescence X à réflexion totale	32
4.2.3. Conditions de mesure	32
4.2.4. Méthode analytique	32
4.2.4.1. Optimisation du spectromètre de fluorescence X à réflexion totale	33
4.2.4.2. Etalonnage en énergie	33
4.2.4.3. Etalonnage en sensibilité	33
4.2.4.4. Limite de détection	36
4.2.5. Calcul d'incertitudes	38
4.2.5.1. Incertitude absolue sur la sensibilité	38
4.2.5.2. Incertitude absolue sur la concentration	39
4.2.5.3. Incertitude absolue sur la limite de détection	39
4.3. Analyse des échantillons d'aérosols	40
4.3.1. Détermination des concentrations des matières particulaires $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$	40
4.3.2. Détermination des concentrations des éléments présents dans les échantillons d'aérosols	40
4.3.2.1. Préparation des échantillons d'aérosols	40
4.3.2.2. Mesure des échantillons d'aérosols	40
4.3.2.3. Evaluation de la limite de détection pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L	40
4.3.3. Détermination des concentrations du carbone noir	41

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION	43
5.1. Matières particulaires (PM _{2,5} , PM _{2,5-10} , et PM ₁₀)	43
5.2. Composition élémentale	51
5.2.1. Titane	58
5.2.2. Chrome.....	58
5.2.3. Manganèse	59
5.2.4. Fer	59
5.2.5. Nickel	59
5.2.6. Cuivre.....	59
5.2.7. Zinc	59
5.2.8. Brome.....	60
5.2.9. Strontium.....	60
5.2.10. Plomb	60
5.3. Carbone noir	60
CONCLUSION	63
SUGGESTIONS ET RECOMMANDATIONS	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

NOMENCLATURE

Lettres latines

A	: Surface du filtre utilisé pour l'échantillonnage en $[\text{cm}^2]$
A_j	: Masse atomique de l'élément j
a_j	: Coefficient d'absorption massique de l'échantillon en $[\text{cm}^2.\text{g}^{-1}]$
Ag	: Argent
Am	: Américium
As	: Arsenic
Br	: Brome
$(C_{LD})_j$: Concentration minimale de détection pour l'élément j en $[\text{ng.g}^{-1}]$
Cd	: Cadmium
C_{EI}	: Concentration de l'étalon interne en $[\text{ng.g}^{-1}]$
CE_T	: Densité surfacique de transmission du carbone élémentaire en $[\mu\text{g.m}^{-2}]$
CE_R	: Densité surfacique de réflexion sur le filtre en $[\mu\text{g.m}^{-2}]$
CHCl_3	: Chloroforme
C_i	: Concentration de l'élément i en $[\text{ng.g}^{-1}]$
C_j	: Concentration de l'élément j en $[\text{ng.g}^{-1}]$
CO	: Monoxyde de carbone
Cr	: Chrome
Cu	: Cuivre
D	: Densité surfacique sur le filtre en $[\mu\text{g.m}^{-2}]$
d	: Epaisseur de l'échantillon en $[\text{cm}]$
dI_j	: Intensité différentielle émis par l'élément j en $[\text{cps}]$
Dim	: Dimanche
dx	: Epaisseur en $[\text{cm}]$
dv	: Elément de volume
E	: Energie des photons X incidents en $[\text{keV}]$
E_c	: Energie de coupure en $[\text{keV}]$
EI	: Etalon Interne
E_j	: Energie correspond au canal j en $[\text{eV}]$
ET	: Etalon
F	: Facteur de correction
f_i	: Fraction de la raie mesurée par rapport aux raies totales émises
Fe	: Fer
FeCr_2O_4	: Chromite
G_0	: Concentration géométrique
G'_0	: Facteur de géométrie en $[\text{s}^{-1}]$
H_2O_2	: Peroxyde d'hydrogène
HNO_3	: Acide nitrique

I	: Transmission à travers du filtre exposé
$I(\lambda)$: Intensité du faisceau des rayons X transmis par le matériau pour la longueur d'onde λ
$I_0(\lambda)$: Intensité du faisceau incident des rayons X pour la longueur d'onde λ
I_0	: Intensité du flux incident en [cps]
I_0	: Puissance par unité de surface du faisceau incident monochromatique en [cps.cm ⁻²]
I_0	: Transmission à travers du filtre blanc non exposé
I_{EI}	: Intensité de l'aire de l'étalon interne en [cps]
I_j	: Intensité de fluorescence de l'élément j en [cps]
Jeu	: Jeudi
K	: Potassium
K_j	: Constante caractéristique de l'élément j
K'_j	: Efficacité relative d'excitation photoélectrique
Li	: Lithium
Lun	: Lundi
M	: Concentration massique dans l'atmosphère en [µg.m ⁻³]
Mar	: Mardi
Mer	: Mercredi
Mn	: Manganèse
Mo	: Molybdène
N	: Nombre d'Avogadro
$(N_B)_j$: Bruit de fond de l'élément j
Ni	: Nickel
n_j	: nombre d'atomes
N_j	: Nombre d'atomes de l'élément j par unité de volume
$(N_{net})_j$: Aire nette du pic de l'élément j
NO ₂	: Dioxyde d'azote
NO _x	: Oxyde d'azote
Np	: Neptunium
O ₃	: Ozone
Pb	: Plomb
$P_{D,j}$: Puissance qui frappe le détecteur en [cps.cm ²]
P_j	: Puissance en [cps.cm ²]
PM	: Matières particulaires
PM ₁₀	: Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm
PM _{2,5}	: Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm
PM _{2,5-10}	: Particules de diamètre aérodynamique compris entre 2,5 µm et 10 µm
Q_j	: Sensibilité relative de l'élément j par rapport à EI en [cps.ng ⁻¹]
R_0	: Mesure de l'intensité pré-réflexion
R	: Distance du détecteur à l'échantillon en [cm]
R	: Mesure de l'intensité après réflexion
Rh	: Rhodium

S_0	: Surface du faisceau incident en $[\text{cm}^2]$
s	: Echantillon
S	: Soufre
Sam	: Samedi
S_D	: Surface du détecteur en $[\text{cm}^2]$
Se	: Sélénium
S_{EI}	: Sensibilité de l'étalon interne en $[\text{cps.ng}^{-1}]$
Si	: Silicium
Si (Li)	: Silicium dopé de Lithium
S_j	: Sensibilité de l'analyse par fluorescence X pour l'élément j en $[\text{cm}^2.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
S_{Pb}	: Sensibilité du plomb en $[\text{cps.ng}^{-1}]$
SO_2	: Dioxyde de soufre
Ti	: Titane
U	: Uranium
V	: Volume d'air aspiré en $[\text{m}^3]$
v	: Vitesse de chute des particules en $[\text{cm.mn}^{-1}]$
Ven	: Vendredi
x	: Position de l'élément j dans l'échantillon en $[\text{cm}]$
Z	: Numéro atomique
z'z	: Axe
Zn	: Zinc
Y	: Yttrium

Lettres grecques

\AA	: Angström
ε	: Coefficient massique d'absorption pour le carbone élémentaire à une longueur donnée en $[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$
ε_j	: Efficacité relative du détecteur pour la radiation fluorescence de l'élément j
λ	: Longueur d'onde en [cm]
λ_c	: Longueur d'onde caractéristique en [cm]
μ	: Coefficient d'absorption linéaire totale en $[\text{cm}^{-1}]$
$\mu_{i,0}$: Coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon pour l'intensité incidente I_0
$\mu_{s,0}$: Coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon pour l'intensité de fluorescence I_j
θ	: Angle de Bragg en [rd]
ρ	: Masse volumique de l'échantillon en $[\text{g}.\text{cm}^{-3}]$
ρ_s	: Masse volumique de l'échantillon s en $[\text{g}.\text{cm}^{-3}]$
$\sigma_{(I_B)}$: Ecart-type de l'intensité du bruit de fond
σ_j	: Section efficace atomique totale
ω_i	: Rendement de fluorescence X pour la couche i
Ψ_1	: Angle d'incidence du rayon primaire d'intensité I_0 par rapport à l'axe z'z en [rd]
Ψ_2	: Angle d'émergence de la raie émise par rapport à l'axe z'z en [rd]
ϕ_{coupure}	: Angle de coupure en [rd]
π	: Pi (3,14285714)

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole des unités de mesure

<u>Unité</u>	<u>Symbole</u>
Centimètre	cm
Centimètre carré	cm ²
Centimètre carré par gramme	cm ² .g ⁻¹
Centimètre carré par gramme par seconde	cm ² .g ⁻¹ .s ⁻¹
Centimètre par minute	cm.mn ⁻¹
Coups par seconde centimètre carré	cps.cm ²
Coups par seconde par centimètre	cps.cm ⁻²
Coups par seconde par nanogramme	cps.ng ⁻¹
Coups par seconde	cps
Degré Celsius	°C
Electrovolt	eV
Heure	h
Kiloélectronvolt	keV
Kilovolt	kV
Litre par minute	L.mn ⁻¹
Mètre carré par gramme	m ² .g ⁻¹
Mètre cube	m ³
Microgramme par mètre carré	µg.m ⁻²
Microgramme par mètre cube	µg.m ⁻³
Microgramme par litre	µg.L ⁻¹
Microlitre	µL
Micromètre	µm
Milliampère	mA
Millilitre	mL
Nanogramme par gramme	ng.g ⁻¹
Nanogramme par mètre cube	ng.m ⁻³
Nanomètre	nm
Part par million	ppm
Pourcentage	%
Seconde	s
Volt	V

Acronymes

AIEA	: Agence Internationale de l’Energie Atomique
AXIL	: <i>Analysis of X-ray spectra by Iterative Leas – square fitting</i>
CAN	: Convertisseur Analogique Numérique
CE	: Carbone Elémentaire
COV	: Composé Organique Volatil
DAE	: Diamètre Aérodynamique Equivalent
EPP	: Ecole Primaire Publique
HAP	: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
INSTN	: Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires
MCA	: <i>MultiCanal Analyser</i>
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
SFU	: <i>Stack Filter Unit</i>
UE	: Union Européenne
US EPA	: <i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	: <i>World Health Organization</i>

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Formation des agrégats et des agglomérats des particules primaires du noir de carbone	12
Figure 3.1. Schéma du tube à rayons X.....	17
Figure 3.2. Interaction des rayons X avec la matière.	17
Figure 3.3. Schéma du principe de la fluorescence X.	18
Figure 3.4. Schéma pour calculer l'intensité de fluorescence émise.....	19
Figure 4.1. Site de prélèvement des aérosols à l'EPP d'Andravoahangy.	25
Figure 4.2. Eléments constitutifs de l'échantillonneur d'air GENT.	27
Figure 4.3. Schéma simplifié de l'échantillonneur d'air GENT.	27
Figure 4.4. Réflectomètre M43D.	29
Figure 4. 5. Chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale.....	31
Figure 4. 6. Schéma simplifié d'un spectromètre de fluorescence X à réflexion totale.....	31
Figure 4. 7. Courbe de variation de la sensibilité par rapport à l'yttrium en fonction du numéro	36
Figure 4. 8. Courbe de variation de la limite minimale de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.	38
Figure 5.1. Variation de la concentration des matières particulaires dans PM _{2,5} et PM ₁₀	44
Figure 5.2. Variation du total des concentrations journalières des PM _{2,5} et PM ₁₀	46
Figure 5.3. Histogramme de la distribution granulométrique des matières particulaires PM ₁₀ dans les aérosols.....	48
Figure 5.4. Variation de la concentration moyenne en titane dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.5. Variation de la concentration moyenne en chrome dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.6. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.7. Variation de la concentration moyenne en fer dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.8. Variation de la concentration moyenne en nickel dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.9. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	56
Figure 5.10. Variation de la concentration moyenne en zinc dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	57
Figure 5.11. Variation de la concentration moyenne en brome dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	57
Figure 5.12. Variation de la concentration moyenne en strontium dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	57
Figure 5.13. Variation de la concentration moyenne en plomb dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	57
Figure 5.14. Variation de la concentration du carbone noir dans PM _{2,5} et PM _{2,5-10}	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Source radioactive utilisée pour l'analyse en fluorescence X.....	16
Tableau 4.1. Concentrations des solutions de cinq séries de solutions étalons pour les raies-K.	35
Tableau 4.2. Concentrations des cinq séries de solution étalon de l'élément plomb pour les raies-L.....	36
Tableau 4.3. Valeurs de la limite de détection pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.....	37
Tableau 4.4. Valeur de la limite de détection pour l'élément plomb par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.....	38
Tableau 4.5. Valeurs de la limite de détection calculée pour l'analyse des échantillons.....	41
Tableau 5.1. Concentrations journalières des matières particulaires dans les aérosols prélevés à Andravoahangy.....	43
Tableau 5.2. Concentration moyenne journalière, le maximum journalier, le minimum journalier des $PM_{2,5}$ et PM_{10} et le nombre d'échantillons dépassant les valeurs limites.....	45
Tableau 5.3. Valeurs minimale, maximale et moyenne journalière de la concentration des $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10}	45
Tableau 5.4 Distribution granulométrique des matières particulaires.....	47
Tableau 5.5. Valeurs de la distribution granulométrique des matières particulaires de PM_{10} pendant les jours de la semaine.....	48
Tableau 5.6. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du lundi suivant la dimension des particules.....	51
Tableau 5.7. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du mardi suivant la dimension des particules	52
Tableau 5.8. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du mercredi suivant la dimension des particules.....	52
Tableau 5.9. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du jeudi suivant la dimension des particules.....	53
Tableau 5.10. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du vendredi suivant la dimension des particules.....	53

Tableau 5.11. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du samedi suivant la dimension des particules	54
Tableau 5.12. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du dimanche suivant la dimension des particules	54
Tableau 5.13. Total des concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy	55
Tableau 5.14. Distribution granulométrique des éléments selon la taille des particules.....	58
Tableau 5.15. Concentrations du carbone noir dans l'air ambiant du site d'Andravoahangy.	61

LISTE DES ANNEXES

- Annexe A.1.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les lundis du mois d'avril 2008.
- Annexe A.2.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les lundis des mois de juin et d'août 2008.
- Annexe A.3.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mardis des mois d'avril et de mai 2008.
- Annexe A.4.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mardis des mois de juin et d'août 2008.
- Annexe A.5.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mercredis du mois d'avril 2008.
- Annexe A.6.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mercredis des mois de juin et d'août 2008.
- Annexe A.7.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les jeudis des mois d'avril et de mai 2008.
- Annexe A.8.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les jeudis des mois de juillet et d'août 2008.
- Annexe A.9.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les vendredis des mois d'avril et de mai 2008.
- Annexe A.10.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les vendredis des mois de mai et de juillet 2008.
- Annexe A.11.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les samedis des mois d'avril et de mai 2008.
- Annexe A.12.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les samedis des mois de mai et de juillet 2008.
- Annexe A.13.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les dimanches des mois d'avril et de mai 2008.
- Annexe A.14.** Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les dimanches des mois de juin et de juillet 2008.
- Annexe B.1.** Normes sur la qualité de l'air ambiant adoptées par l'OMS selon la directive 2005.
- Annexe B.2.** Normes adoptées par l'US EPA sur la nécessité de révision des normes aux Etats- Unis en décembre 2006.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Actuellement, les activités des êtres humains se développent rapidement dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie et l'environnement. Ces activités peuvent affecter la qualité de l'air qui est la base de la vie de tout être vivant.

La pollution de l'air est un problème majeur aussi bien dans les pays développés que dans les pays en voie de développement. Elle menace la santé humaine et l'environnement.

Plusieurs paramètres physico-chimiques caractérisent la qualité de l'air tels que les métaux lourds, les composés organiques volatils, l'ozone, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les matières particulaires.

Depuis 1996, l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar-INSTN) a commencé l'étude de la pollution de l'air en termes des métaux lourds et des matières particulaires dans quelques endroits de la ville d'Antananarivo dans le cadre d'un mini-projet financé par l'institut lui-même. Les études faites ont montré que la concentration moyenne en plomb ($1,8 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les aérosols prélevés dans certains endroits de la ville d'Antananarivo a été largement supérieure à la valeur guide adoptée par l'Organisation Mondiale de la Santé ($0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Le même problème a été rencontré pour les matières particulaires.

Grâce au projet RAF/4/019 intitulé “ *Developing Air Pollution Monitoring in Urban Zones* ” financé par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), et au soutien financier de Madagascar-INSTN, l'étude de la pollution de l'air ne cesse d'évoluer. Ainsi la présente étude consiste à :

- déterminer les concentrations des **matières particulaires**, des **éléments** et du **carbone noir** présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy dans la ville d'Antananarivo en 2008 ;
- suivre la distribution granulométrique des matières particulaires ;
- traiter la répartition de chaque élément dans les particules fines et les particules grossières.

L'objectif de ce travail est :

- d'étudier le niveau de la pollution de l'air en termes des matières particulaires, des éléments et du carbone noir dans le quartier d'Andravoahangy - Antananarivo ;
- de transmettre les résultats obtenus aux autorités compétentes afin qu'elles puissent prendre des décisions en vue de diminuer les impacts de la pollution de l'air sur la population.

L'échantillonneur d'air GENT est utilisé pour collecter les échantillons d'aérosols. Le réflectomètre M43D permet de mesurer les reflectances du carbone noir afin de déterminer les concentrations de ce carbone noir.

La méthode d'analyses par fluorescence X à réflexion totale est utilisée pour la détermination quantitative de façon simultanée de tous les éléments présents dans les aérosols.

Le présent travail se divise en cinq grands chapitres.

Le chapitre 1 est consacré aux généralités sur la pollution de l'air. Le chapitre 2 expose les matières particulaires et le carbone noir. Le chapitre 3 est basé sur la théorie de la fluorescence X à réflexion totale. Le chapitre 4 explique les matériels et les méthodes. Les résultats et la discussion sont traités le chapitre 5.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR.

1.1. Définition

La pollution de l'air est définie comme la présence des particules ou des gaz nocifs dans l'air qui ont des effets sur la santé humaine et l'environnement.

1.2. Origines de la pollution de l'air

1.2.1. Production d'énergie thermique

La pollution de l'air est due aux chauffages des logements et des bureaux, à la production de vapeur et d'électricité et à la combustion de combustibles fossiles (charbon, fioul lourd).

1.2.2. Industries

Elles sont émettrices de monoxyde carbone, de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote, de poussières, de composés organiques volatils et des métaux lourds.

1.2.3. Transports et automobile

Les transports sont des sources de pollution importante. Les moteurs à explosion sont émetteurs d'oxydes d'azote et de divers hydrocarbures tandis que les moteurs diesels sont à l'origine des matières particulaires et de dioxyde de soufre.

1.2.4. Déchets

Les déchets sont à l'origine de plusieurs types de polluants.

- L'acide chlorhydrique produit par l'incinération des déchets ménagers.
- Les métaux lourds obtenus par l'incinération des déchets industriels et des déchets ménagers.

1.2.5. Activités agricoles

L'agriculture contribue à la pollution de l'air. Elle émet de l'ammoniac, du méthane et du monoxyde de carbone qui sont liés à la composition des matières organiques [1].

1.3. Classification des polluants de l'air

Les polluants de l'air sont classés en fonction de leur mécanisme de formation : les polluants primaires et les polluants secondaires.

Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile. Ils peuvent se transformer dans la basse température en polluants dits secondaires sous l'action des rayons solaires et de la chaleur [2].

1.3.1. Particules

Elles sont constituées par des particules solides et des particules liquides qui ont une vitesse de chute négligeable dans l'air calme ($v \leq 25 \text{ cm.mn}^{-1}$). Ces particules en suspension dans l'air qu'elles soient solides ou liquides se présentent sous différents types.

1.3.1.1. Particules solides

- Les poussières sont des petites particules solides conventionnellement définies comme les particules de diamètre inférieur à $75 \mu\text{m}$. Ces dernières se déposent sous l'effet de leur poids et peuvent rester en suspension pendant quelques temps.
- Les fumées sont un ensemble visible de particules solides et de gaz dégagés lors d'une combustion d'un matériau [3].
- Les fibres sont généralement composées par des filaments longiformes.
- La suie comprend toutes les particules contenant du carbone issu de la combustion incomplète. Elle est composée de carbone élémentaire et des composés organiques mesurés en tant que carbone organique. Le carbone élémentaire est souvent appelé la suie [4].

1.3.1.2. Particules liquides

Elles sont généralement composées par des particules liquides en suspension dans l'air comme les buées de dimension comprise entre 80 et $120 \mu\text{m}$, les brouillards de taille dimension entre $0,01$ et $20 \mu\text{m}$ et les fumées constituées par un ensemble visible des particules liquides et des gaz dégagés lors d'une combustion d'un matériau [3].

1.3.2. Polluants gazeux

1.3.2.1. Gaz

Les gaz sont des substances à l'état gazeux dans des Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) tels que le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, les oxydes de carbone et les composés organiques volatils [5].

1.3.2.2. Vapeurs

Elles sont des substances à l'état liquide mais elles s'évaporent en partie dans des conditions normales de température et pression telles que les solvants organiques, le formaldéhyde.

1.3.3. Odeurs

Les odeurs peuvent être constituées aussi bien des gaz que des vapeurs. Elles peuvent être définies comme la sensation causée par des substances à tension de vapeur appréciable. Certaines odeurs naturelles peuvent être provoquées indirectement par l'homme [6] en incinérant des déchets chimiques ou des ordures.

1.4. Six polluants classiques de l'air

1.4.1. Dioxyde de soufre (SO₂)

Il provient essentiellement des installations de la combustion (les chauffages domestiques au fuel ou au charbon et les industries). Pendant de nombreuses années, les véhicules diesels ont contribué à la pollution de l'air par l'émission du dioxyde de soufre.

1.4.2. Oxydes d'azote

Les véhicules à moteur émettent environ 75 % des oxydes d'azote (NO_x). Le reste est dû aux chauffages et à l'industrie. Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote font l'objet d'une surveillance attentive dans les centres urbains [7].

1.4.3. Ozone

Il résulte de la transformation chimique de certains polluants (des oxydes d'azote et des hydrocarbures) dans l'atmosphère en présence du soleil (rayonnement Ultra-violet). Il s'agit d'une pollution photochimique.

1.4.4. Composés organiques volatils

Les composés organiques volatils (COV) sont des hydrocarbures émis par des stockages pétroliers lors du remplissage des réservoirs automobiles, des composés organiques (provenant des procédés industriels de combustion ou émis par l'agriculture et le milieu naturel) et des solvants (peintures, encres, nettoyages).

1.4.5. Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) provient de la combustion incomplète des combustibles utilisés dans les véhicules. Le taux de monoxyde carbone est important lorsqu'un moteur tourne dans un espace clos (garage) [8].

1.4.6. Matières particulaires

Ce sont des particules présentant dans l'air ambiant ayant des vitesses de chute liées à leurs masses et leurs dimensions. Ces particules peuvent être inhalées et se trouvent en fonction de leur diamètre aérodynamique équivalent (DAE) et leur masse à différents niveaux de l'appareil respiratoire, notamment, au niveau alvéolaire.

Le DAE d'une particule est défini comme un diamètre d'une sphère de masse volumique égale à 1g.cm^{-3} et dont la vitesse de chute est égale à celle de la particule considérée, en absence du vent et de turbulence [4].

Les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $10\text{ }\mu\text{m}$ sont appelées PM_{10} . Elles sont d'origines naturelle (suspension du sable et de terre) et anthropique (particules provenant de l'usure des pneus ou de pièces de métal, des poussières des carrières ou des chantiers et des résidus de combustion).

Les grosses particules ou particules grossières sont des particules de diamètre aérodynamique équivalent compris entre $2,5\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5-10}$). Elles proviennent de l'altération atmosphérique.

Les particules fines sont des particules de poussières qui ont de taille inférieure à $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$). Elles proviennent de la condensation des gaz à haute température, de la combustion de fossile et des véhicules diesels [9].

1.5. Carbone noir

Le carbone noir est défini comme des poudres formées de carbone élémentaire (CE) sous forme des particules primaires, presque sphériques agrégées puis regroupées en agglomérats. Une partie de ces particules peut pénétrer jusqu'à l'alvéole et une fraction peut être qualifiée d'ultrafine [10].

Le carbone noir est souvent confondu avec la suie qui est un sous produit incontrôlé de la combustion incomplète de toutes sortes des matières carbonées. L'unité de base du noir de carbone est l'agrégat.

1.6. Effets de la pollution de l'air

1.6.1. Effets sur la santé

Les effets de la pollution de l'air varient selon les différents facteurs [11].

1.6.1.1. Type de polluant

Selon la composition chimique, les polluants agissent sur les muqueuses de l'appareil respiratoire, sur le système sanguin ou les tissus de l'organisme.

1.6.1.2. Concentration des polluants

En général, la concentration des polluants est plus élevée dans les locaux (logement, bureau) ou dans les milieux urbains et industriels.

1.6.1.3. Durée d'exposition

L'individu est en contact avec un ou plusieurs polluants pendant le temps d'exposition. Par conséquent, il se trouve dans une atmosphère polluée.

1.6.1.4. Sensibilité de la personne

Elle dépend de son âge et son état de santé.

1.6.1.5. Activité physique

Plus la consommation d'air augmente, plus elle est intense.

Les effets de la pollution de l'air comprennent l'effet chronique, l'effet aigu et l'effet subaigu.

Pour l'effet à court terme, l'appareil respiratoire est l'organe cible principale. Le jour même ou dans les deux à trois jours qui suivent la pollution, les manifestations pathologiques augmentent de façon significative.

Pour l'effet à long terme, plusieurs maladies apparaissent comme les cancers de l'appareil respiratoire et son agression et les maladies chroniques. Une perturbation des défenses immunitaires de l'organisme a été constatée.

1.6.2. Effets sur l'environnement

La pollution de l'air affecte sur la végétation, sur les milieux aquatiques et sur les sols.

1.6.2.1. Végétation

Les échanges gazeux avec l'atmosphère ne peuvent être opérés normalement à cause de l'ozone et de dioxyde de soufre qui agissent sur le fonctionnement des stomates.

1.6.2.2. Milieux aquatiques

La vie aquatique est perturbée par les pluies acides riches en dioxyde de soufre et en dioxyde d'azote. Ces derniers entraînent l'acidification de l'eau et l'accumulation des métaux lourds.

1.6.2.3. Sols

Les rejets de métaux lourds (dégradable et cumulable se trouvant à l'état de traces sont absorbés par les poussières, sont sous forme gazeuse) entraînent une pollution des sols [1]. Il s'agit d'une contamination des sols.

CHAPITRE 2 : MATIERES PARTICULAIRES ET CARBONE NOIR.

2.1. Matières particulaires

2.1.1. Définition

Les matières particulaires sont des polluants atmosphériques consistant en un mélange complexe de substances organiques et minérales en suspension dans l'air, sous forme liquide ou solide.

2.1.2. Origines et classifications

2.1.2.1. Origines

Elles peuvent être d'origine naturelle comme les éruptions volcaniques, le vent du sable, l'érosion des sols, les pollens et/ou d'origine anthropique liée aux activités humaines comme les combustions industrielles, les chauffages, les incinérations et les véhicules [12].

Les particules fines sont obtenues par les fumées des moteurs diesels tandis que les combustions favorisent les productions des grosses particules.

2.1.2.2. Classifications

Elles sont classées en fonction de leur Diamètre Aérodynamique Equivalent (DAE) appelé aussi taille particulaire.

- Les nanoparticules sont des particules de DAE inférieur à $0,05\ \mu\text{m}$ ou $0,03\ \mu\text{m}$.
- Les particules ultrafines sont des particules de taille particulaire inférieure à $1\ \mu\text{m}$.
- Les particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) ou les particules respirables sont des particules de dimension inférieure à $2,5\ \mu\text{m}$.
- Les grosses particules ($\text{PM}_{2,5-10}$) ou les particules inhalables sont des particules de DAE compris entre $2,5\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$.
- Les particules de DAE inférieur à $10\ \mu\text{m}$ sont notées PM_{10} [13].

2.1.3. Compositions chimiques des matières particulaires

- Particules inhalables ($\text{PM}_{2,5-10}$)

Les éléments chimiques qui se trouvent dans ces particules sont les métaux lourds, la suie, les particules formées par l'abrasion, les sulfates, les nitrates, l'ammonium et les carbones organiques. [14].

- Particules respirables ($PM_{2,5}$)

Elles contiennent du soufre avec une proportion de 30 % à 40 %, des poussières de sol avec une proportion de 3 % à 10 % et des carbones élémentaire et organique de proportion 30 % à 50 % [4].

2.2. Carbone noir

Le carbone noir est considéré comme des poudres formées par le CE sous forme des particules primaires presque sphériques agrégées puis regroupées en agglomérats.

2.2.1. Sources de carbone noir

Le carbone noir provient

- de l'introduction des moteurs diesels dans la transportation et dans les industries ;
- du processus industriel [15] ;
- de l'utilisation des solides combustibles domestiques
- de la réalisation des feux de brousse [16].

2.2.2. Formation des agrégats et des agglomérats

Le noir de carbone forme de particules qui présentent une microstructure « quasi-graphique ». Le procédé de fabrication laisse différentes formes de groupes oxygénés sur les plans de couches de noir de carbone. La formation des particules primaires qui continue à croître en agrégats est due à la combinaison des trois à quatre couches formant des cristallites. Les agglomérats forment un ensemble dense d'agrégat. La figure 2.1. montre la formation des agrégats et des agglomérats des particules primaires de noir de carbone [17].

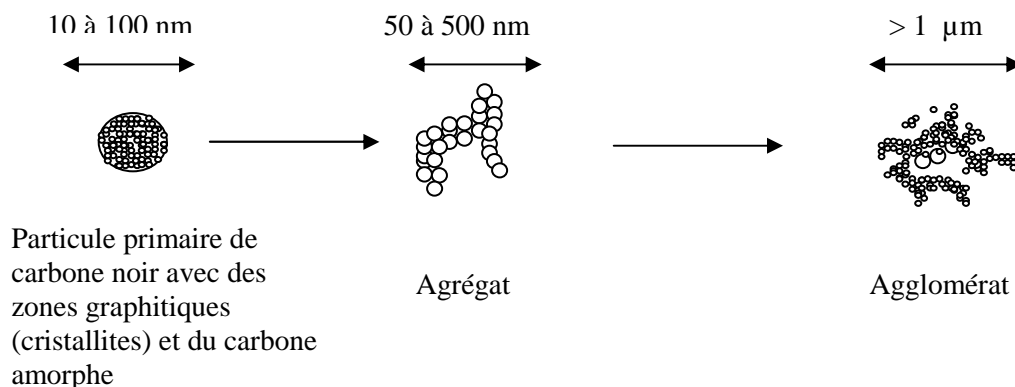


Figure 2.1. Formation des agrégats et des agglomérats des particules primaires du noir de carbone.

2.2.3. Types et caractéristiques du noir de carbone

2.2.3.1. Noir de tunnel

C'est un gaz naturel ayant une granulométrie très fine de taille comprise entre 10 et 30 nm, un faible degré d'agrégation et un taux élevé de substances volatiles (environ 5 %) [10].

2.2.3.2. Noir d'acétylène

Le noir d'acétylène est l'un des noirs de carbone le plus pur possédant un caractère conducteur marqué. Il est produit par craquage de l'acétylène et présente une très forte agrégation.

2.2.3.3. Noir de fourneau

Le noir de fourneau est obtenu par les résidus pétroliers lourds ou par la combustion incomplète du gaz naturel.

2.2.3.4. Noir de fumée

La combustion incomplète dans les lampes à huile destinées à fournir le pigment de l'encre produit le noir de fumée.

2.2.3.5. Noir thermique

Il est obtenu par le chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection du gaz naturel. Ce noir thermique est parmi les particules les moins fines.

2.2.4. Propriétés du noir de carbone

2.2.4.1. Propriétés physiques

Le noir de carbone se présente à l'état de poudre inodore formée par le CE (≈ 97 %). Il contient de faible quantité de sous produits adsorbés de leurs surfaces comme l'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ainsi que leurs dérivés nitrés et soufrés.

2.2.4.2. Propriétés chimiques

Le noir de carbone peut réagir avec des oxydants forts comme le chlorate, le bromate et les nitrates. Il se forme essentiellement du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone mais en moindres quantités d'oxydes de soufre et d'azote lors de sa combustion [10].

2.2.5. Composition du noir de carbone

Le noir de carbone ou la fumée noire est constitué par des particules en suspension provenant de la sidérurgie, de l'incinération et la circulation automobile (usure de la voirie et des pneumatiques des véhicules).

2.3. Durée d'exposition

La durée de suspension dans l'atmosphère dépend de la taille des particules. Les grosses particules peuvent rester en suspension pendant quelques heures dans l'atmosphère tandis que les particules fines peuvent-y rester pendant des jours ou plusieurs semaines. Par conséquent, ces dernières particules peuvent parcourir des longues distances [14].

2.4. Dépôts des particules dans les voies respiratoires

La taille des particules détermine ses dépositions dans les voies respiratoires. Les particules inhalables ($PM_{2,5-10}$) peuvent rester dans les voies respiratoires supérieures et dans les poumons tandis que les voies respiratoires inférieures sont les lieux de dépôt des particules respirables ($PM_{2,5}$).

CHAPITRE 3: THEORIE DE LA FLUORESCENCE X A REFLEXION TOTALE.

3.1. Généralités et rappels théoriques

3.1.1. Historiques

Vers la fin de l'année 1895, le physicien allemand *Wilhelm C. Röntgen* annonçait la découverte des rayons X. Il obtenait, en 1900, la chaire de physique de l'Université de *Munich* et la direction du nouvel institut de physique [18].

3.1.2. Rayons X

3.1.2.1. Définition

Les rayons X sont définis comme des radiations électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,1 et 50 Å. Ces rayons X sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques qui sont les faisceaux des négatons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts [18].

3.1.2.2. Production des rayons X

Deux sources sont utilisées en spectrométrie de fluorescence X telles que les tubes à rayons X pour le bombardement électronique et les éléments radioactifs pour le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments.

Deux phénomènes bien distincts sont obtenus par les rayons X produits.

- Emission du spectre continu

Le spectre d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde.

- Emission des raies caractéristiques

Au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde ne dépendent que de la nature de l'anticathode.

3.1.2.3. Source d'excitation de fluorescence X

En fluorescence X, deux principales sources d'excitation sont utilisées.

- La source radioactive (radio-isotope)
- Le tube à rayons X

a) Source radioactive

La source radioactive est stable et généralement de très petite taille. Elle a pour avantage d'une excitation sélective des éléments à exciter dans un échantillon grâce à sa caractéristique monochromatique.

Tableau 3.1 Source radioactive utilisée pour l'analyse en fluorescence X.

Radio-isotope	Mode de désintégration	Période	Emission de photons
$^{55}_{26}\text{Fe}$	capture électronique	2,7 ans	Mn- K_{α} =5,9 keV
$^{109}_{48}\text{Cd}$	capture électronique	453 jours	Ag- K_{α} =22,10 keV
$^{241}_{95}\text{Am}$	émission alpha	470 jours	Np- L_{α} =13,94 keV

b) Tube à rayons X

Le tube de *Coolidge* est une source usuelle des rayons X. C'est un tube à vide comportant deux électrodes :

- Une anode (ou anticathode) est une masse métallique portée à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 30 kV dans les tubes ordinaires.
- Une cathode qui est un filament en tungstène émet des négatons chauffés par un courant. Ensuite, les négatons sont accélérés par une tension élevée et focalisés sur une cible métallique (anode) refroidie par l'eau. La figure 3.3 illustre le tube à rayons X.

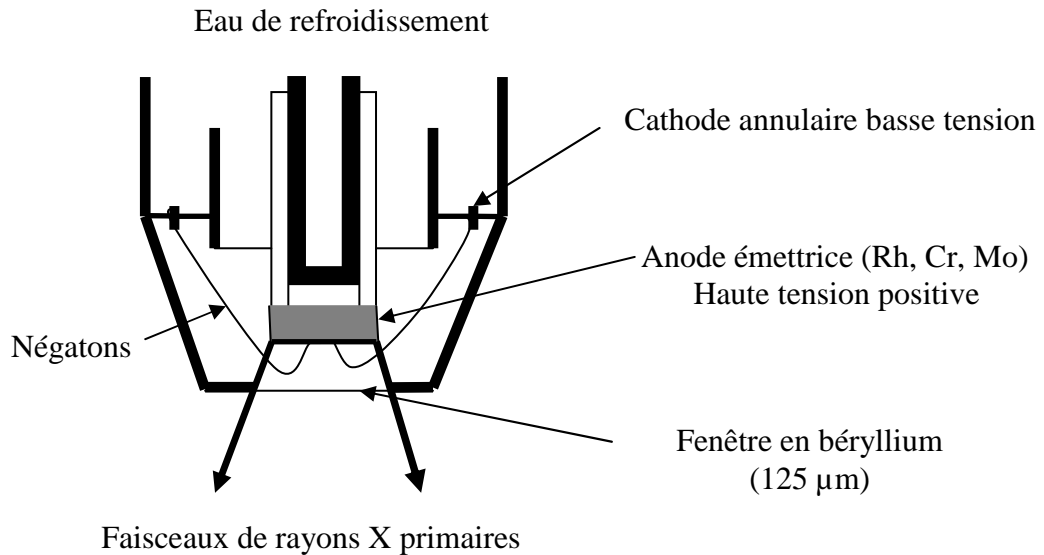


Figure 3.1. Schéma du tube à rayons X.

3.1.3. Interaction des rayons X avec la matière

L'absorption des rayons X par la matière conduit à trois phénomènes principaux :

- l'effet photoélectrique ;
- la diffusion cohérente et la diffraction;
- la diffusion incohérente (effet compton).

Nous montrons ces phénomènes d'interaction sur la figure 3.2. [18].

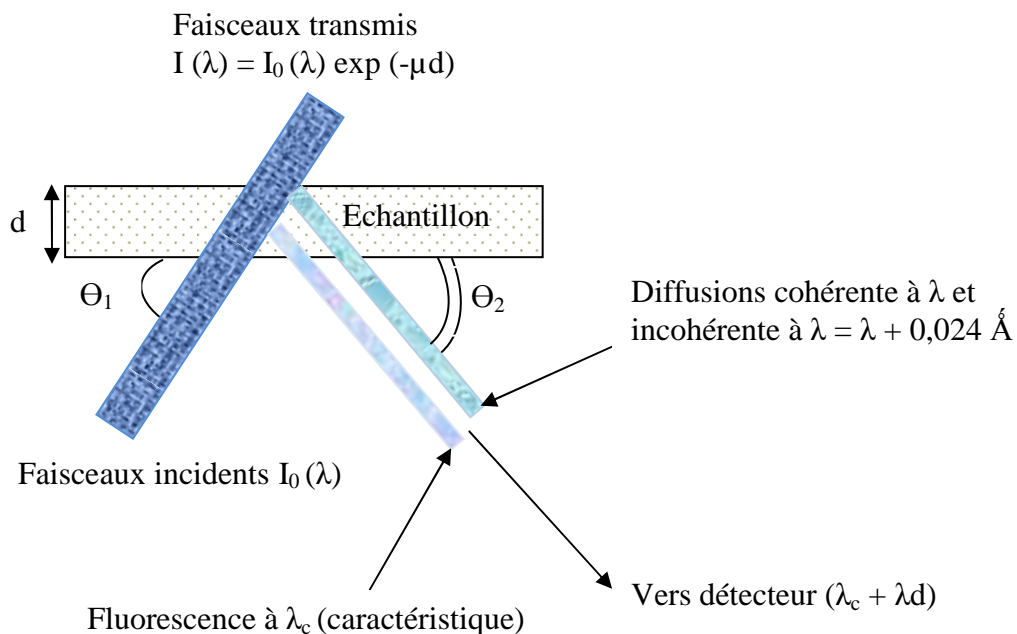


Figure 3.2. Interaction des rayons X avec la matière.

3.1.4. Expression générale de l'intensité fluorescente de l'élément j

La source excitatrice est monoénergétique.

Pour calculer l'intensité de fluorescence, nous partons de la définition de la section efficace atomique totale σ_j .

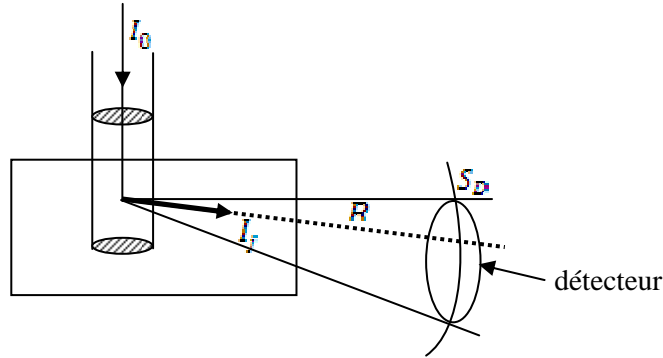


Figure 3.3. Schéma du principe de la fluorescence X.

La section efficace atomique totale est donnée par

$$\sigma_j = \frac{\text{Puissance émise par l'atome}}{\text{Puissance incidente par cm}^2}$$

Soit

$$\sigma_j = \frac{P_j/n_j}{I_0} \quad (3.1)$$

où P_j/n_j est la puissance de l'énergie émise par l'atome pour l'élément j dans 4π stéradians.

I_0 est la puissance par unité de surface du faisceau incident monoénergétique.

L'intensité I_j observée sur le détecteur est égale à

$$I_j = \frac{P_{D,j}}{S_D}$$

où $P_{D,j}$ représente la puissance qui frappe le détecteur

S_D est la surface du détecteur

Pour un détecteur placé à une distance R de l'échantillon [cm], la puissance P_j s'écrit

$$P_j = \frac{P_{D,j}}{S_D} \cdot 4\pi R^2 = I_j \cdot 4\pi R^2 \quad (3.2)$$

En combinant (3.1) et (3.2), nous avons

$$I_j = \frac{I_0 \sigma_j n_j}{4\pi R^2} \quad (3.3)$$

La section efficace atomique σ_j de fluorescence pour un seul atome de l'élément j est donnée par

$$\sigma_j = [(\mu_i)_0 \omega_i f_i]_j$$

où $[(\mu_i)_0]_j$ est la section efficace atomique de photoémission d'un négaton de la $i^{\text{ème}}$ couche de l'élément j pour l'intensité I_0 ;

ω_i représente le rendement de fluorescence ;

f_i indique la fraction de la raie mesurée par rapport aux raies totales émises.

En introduisant l'expression de σ_j dans l'équation (3.3), nous avons

$$I_j = \frac{I_0 [(\mu_i)_0 \omega_i f_i]_j n_j}{4\pi R^2} \quad (3.4)$$

En supposant que les rayons du faisceau incident soient parallèles et qu'il n'y ait pas d'autoexcitation secondaire, nous calculons l'intensité fluorescente produite par un élément de volume dv .

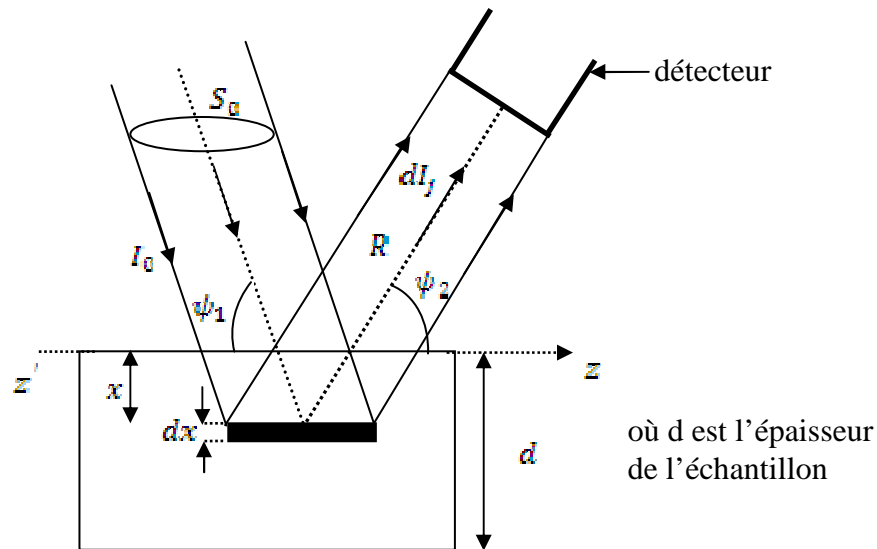


Figure 3.4. Schéma pour calculer l'intensité de fluorescence émise.

L'intensité I_0 du flux incident qui tombe sur l'échantillon est atténuée émise par l'échantillon avant d'atteindre la couche d'épaisseur dx se trouvant à une profondeur x .

En tenant compte des facteurs d'atténuation, l'intensité fluorescent dI_j élémentaire émise par l'élément j et absorbée par le détecteur est donnée par

$$dI_j = I_0 \exp\left(-\mu_{s,0} \frac{x}{\sin\psi_1}\right) \cdot [(\mu_i)_0 \omega_i f_i]_j \cdot \left[N_j dx \frac{S_0}{\sin\psi_1}\right] \cdot \exp\left(-\mu_{s,j} \frac{x}{\sin\psi_2}\right) \cdot \frac{\varepsilon_j}{4\pi R^2} \quad (3.5)$$

où $\mu_{s,0}$ et $\mu_{s,j}$ sont les coefficients d'absorption linéaire de l'échantillon s respectivement pour l'intensité incidente I_0 et pour l'intensité fluorescente I_j de l'élément j .

Ψ_1 est l'angle d'incidence du rayon primaire d'intensité I_0 par rapport à l'axe $z'z$

Ψ_2 est l'angle d'émergence de la raie émise par rapport à l'axe $z'z$

x représente la position de l'élément j dans l'échantillon s

R est la distance du détecteur à l'échantillon s

S_0 est la surface du faisceau incident

ε_j est l'efficacité relative du détecteur pour la radiation fluorescente de l'élément j ($\varepsilon_j \neq 1$)

N_j est le nombre d'atomes de l'élément j par unité de volume

$N_j \cdot dx \frac{S_0}{\sin\psi_1}$ donne le nombre d'atomes n_j de l'élément j contenus dans l'élément de

volume $dv = dx \frac{S_0}{\sin\psi_1}$

En intégrant l'équation (3.5) sur l'épaisseur d de l'échantillon, l'intensité de fluorescence totale I_j venant des atomes de l'élément j s'écrit

$$I_j = I_0 S_0 N_j [(\mu_i)_0 \omega_i f_i]_j \frac{\varepsilon_j}{4\pi R^2} \frac{\left[1 - \exp\left[-\left(\mu_{s,0} \frac{1}{\sin\psi_1} + \mu_{s,j} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) d\right]\right]}{\left(\mu_{s,0} \frac{1}{\sin\psi_1} + \mu_{s,j} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \sin\psi_1} \quad (3.6)$$

où

$I_0 S_0$ est la puissance de la radiation monoénergétique incidente sur l'échantillon (en coups par seconde ou cps).

Il faut déterminer l'intensité I_j en fonction de la concentration C_j de l'élément j dans l'échantillon.

Le nombre d'atomes N_j de l'élément j en fonction de la concentration C_j est donné par

$$N_j = \frac{C_j \rho_s N}{A_j}$$

où C_j est la concentration de l'élément j

ρ_s représente la masse volumique de l'échantillon s , en $[g.cm^{-3}]$

N indique le nombre d'Avogadro

A_j est la masse atomique de l'élément j

Le coefficient d'absorption atomique de photo émission d'un négaton à partir de la $i^{\text{ème}}$ couche de l'atome j est converti en coefficient d'absorption massique en multipliant par $\frac{N}{A_j}$

Ainsi, l'équation (3.6) devient

$$I_j = \frac{I_0 S_0}{4\pi R^2 \sin \psi_1} \varepsilon_j \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{\rho_s} \right)_0 \omega_i f_i \right]_j \frac{\left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_{s,0}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{s,j}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_2} \right) \rho_s d \right] \right\}}{\frac{\mu_{s,0}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{s,j}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_2}} C_j \quad (3.7)$$

où C_j est la concentration de l'élément j en masse par unité de masse de l'échantillon

I_j est l'intensité de fluorescence [cps] par surface du détecteur [cm^2]

$\frac{\mu_{s,0}}{\rho_s}$ et $\frac{\mu_{s,j}}{\rho_s}$ sont les coefficients d'absorption massique pour les radiations incidente et fluorescente, [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]

ε_j représente l'efficacité relative de détection [sans dimension]

$\sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{\rho_s} \right)_0 \right]_j$ indique le coefficient d'absorption photoélectrique massique de la $i^{\text{ème}}$ couche de l'élément j pour l'énergie excitatrice $I_0 S_0$, en [$\text{cm} \cdot \text{g}^{-1}$]

$\rho_s d$ est la masse par unité de surface de l'échantillon d'épaisseur uniforme, [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]

Pour simplifier l'écriture de l'équation (3.7), nous posons

$S_j = \frac{I_0 S_0}{4\pi R^2 \sin \psi_1} \varepsilon_j \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{\rho_s} \right)_0 \omega_i f_i \right]_j$ est la sensibilité de l'analyse par fluorescence X pour l'élément j, en [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

$a_j = \frac{\mu_{s,0}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{s,j}}{\rho_s} \frac{1}{\sin \psi_2}$ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon, en [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]

$C_j = \frac{(\rho_s d)_j}{\rho_s d}$ est la concentration de l'élément j, en [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]

où $(\rho_s d)_j$ représente la densité superficielle de l'élément j.

L'équation (3.7) devient

$$I_j = S_j (\rho_s d)_j \frac{1 - \exp(-a_j \rho_s d)}{a_j \rho_s d} \quad (3.8)$$

où $\frac{1 - \exp(-a_j \rho_s d)}{a_j \rho_s d}$ désigne le facteur de transmission

Nous pouvons étudier les 3 cas suivants :

3.1.4.1. Echantillon infiniment mince

Il s'agit de $a_j \rho_s d \ll 1$. En faisant le développement en série limité au premier ordre en $a_j \rho_s d$ du terme $\exp(-a_j \rho_s d)$, nous avons $\exp(-a_j \rho_s d) \approx 1 - a_j \rho_s d$.

Alors, l'équation (3.8) s'écrit donc

$$I_j(\text{mince}) = S_j (\rho_s d)_j \quad (3.9)$$

L'intensité I_j de fluorescence pour un échantillon mince est proportionnelle à la concentration.

3.1.4.2. Echantillon infiniment épais

C'est le cas où $a_j \rho_s d \gg 1$. Ainsi, $\exp(-a_j \rho_s d)$ est négligeable devant 1. Autrement dit, $1 - \exp(-a_j \rho_s d) \approx 1$. L'équation (3.8) devient

$$I_j(\text{épais}) = S_j \frac{(\rho_s d)_j}{(\rho_s d)} \cdot \frac{1}{a_j} \quad (3.10)$$

La concentration C_j de l'élément j est exprimée en $[g \cdot g^{-1}]$

3.1.4.3. Echantillon dit transparent

Dans ce cas, $0,1 < a_j \rho_s d < 2$. La relation (3.8) de l'intensité fluorescente I_j s'écrit

$$I_j = S_j (\rho_s d)_j \frac{1 - \exp(-a_j \rho_s d)}{a_j \rho_s d} \quad (3.11)$$

A partir de la formule (3.8), la sensibilité S_j d'un élément j est le produit de trois termes :

$$S_j = \left\{ \frac{I_0 S_0}{4\pi R^2 \sin \psi_1} \right\} \left\{ \epsilon_j \right\} \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{\rho_s} \right)_0 \omega_i f_i \right]_j \right\} \quad (3.12)$$

a) le premier terme représente le facteur de géométrie du système G'_0

$$G'_0 = \frac{I_0 S_0}{4\pi R^2 \sin \psi_1}$$

b) le second terme indique l'efficacité relative de détection ϵ_j de l'élément j

c) le troisième terme est l'efficacité relative d'excitation photoélectrique K'_j de l'élément j.

$$K'_j = \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{\rho_s} \right)_0 \omega_i f_i \right]_j$$

D'où, la sensibilité S_j s'écrit

$$S_j = G'_0 K_j \quad (3.13)$$

où $K_j = \epsilon_j \cdot K'_j$ est la constante caractéristique de l'élément j.

3.2. Avantages de l'analyse par fluorescence X à réflexion totale

L'analyse par fluorescence X à réflexion totale présente les avantages suivants :

- elle est une analyse multiélémentaire d'un échantillon c'est-à-dire elle est capable de détecter et de doser en seule mesure la présence de plusieurs éléments allant du soufre ($Z=16$) à l'uranium ($Z=92$) ;
- elle est conçue spécialement pour les échantillons liquides ;
- la préparation des échantillons liquides est simple, rapide et ne demande qu'une faible quantité de volume.

3.3. Evaluation des erreurs

Il existe deux types d'erreurs en fluorescence X à réflexion totale : l'erreur systématique et l'erreur aléatoire.

3.3.1. Erreur systématique

En général, l'erreur systématique provient de la contamination lors de la préparation des échantillons, des phénomènes d'absorption et des effets d'interéléments au niveau de la matrice.

3.3.2. Erreur aléatoire

Elle provient des variations expérimentales telles que l'instabilité de la chaîne de mesure et les bruits de fond.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES.

4.1. Procédures de prélèvement d'aérosols

4.1.1. Choix du site de prélèvement

Les prélèvements d'aérosols ont été réalisés à l'Ecole Primaire Publique d'Andravoahangy (latitude 18°53' Sud et longitude 47°31' Est) dans la ville d'Antananarivo. Pour cette étude, le site de mesure à Andravoahangy a été choisi de telle sorte qu'il soit représentatif de retombées conséquentes dans les environs. Il a été installé dans la zone assez peuplée, à trafic routier dense et de plus dans l'enceinte d'une école primaire publique où sont scolarisés des enfants de six à treize ans.

La figure 4.1. montre le site de prélèvement d'aérosols.



Figure 4.1.Site de prélèvement des aérosols à l'EPP d'Andravoahangy.

La période des prélèvements se fait du mois d'avril jusqu'au mois d'août 2008.

4.1.2. Echantillonneur d'air GENT

Madagascar-INSTN est doté par l'AIEA de deux échantillonneurs d'air GENT de type de l' "unité de pile à filtres " (*Stacked Filter Unit* ou SFU). Ils sont capables de prélever les matières particulaires de taille inférieure à $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}) dans l'air ambiant. Nous n'avons utilisé qu'un seul échantillonneur d'air pendant les prélèvements.

4.1.2.1. Description de l'échantillonneur d'air GENT

Cet échantillonneur est composé par plusieurs éléments.

a) un tube qui aspire l'air jusqu'au séparateur. Il est protégé par un capuchon de protection pour éviter le rayonnement solaire et la pluie. Il porte également les filtres.

b) un séparateur qui assure la séparation des particules suivant leurs diamètres aérodynamiques.

c) des portes filtres qui servent à placer les filtres sur lequel les particules peuvent se déposer suivant leurs tailles. Elles sont montées en juxtaposé et sont reliées au débitmètre à l'aide d'un tuyau transparent.

d) un débitmètre pour vérifier le débit de l'air passant dans chaque filtre. L'échantillonneur GENT fonctionne à un débit moyen d'écoulement d'environ 16 à 17 litres par minute (L.mn^{-1}).

e) un contrôleur du débit pour régler et pour optimiser le débit d'écoulement d'air dans chaque filtre.

f) une pompe alimentée par une tension alternative 220 V à 230V qui assure l'aspiration de l'air à travers des filtres pendant les prélèvements.

g) un volumètre qui vérifie le volume d'air total aspiré pendant chaque prélèvement.

h) un chronomètre qui permet de comptabiliser le temps mis par l'échantillonneur pendant la durée de prélèvement.

Ces éléments constitutifs de l'échantillonneur GENT sont placés dans une boîte en plexiglas et sont illustrés par la figure 4.2.



Source Madagascar-INSTN

Figure 4.2.Éléments constitutifs de l'échantillonneur d'air GENT.

Le schéma simplifié de cet échantillonneur d'air GENT est donné par la figure 4.3.

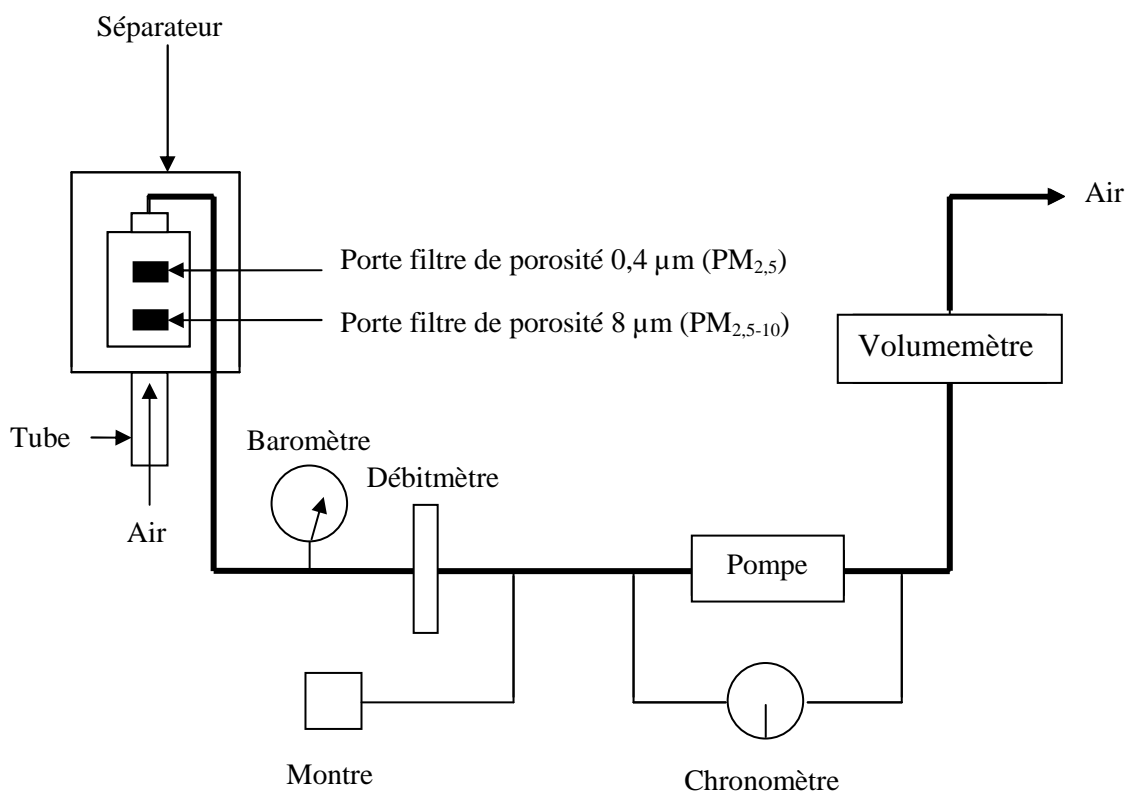


Figure 4.3. Schéma simplifié de l'échantillonneur d'air GENT.

4.1.2.2. Principe de fonctionnement de l'échantillonneur d'air GENT

L'air du milieu ambiant, aspiré par la pompe, entre directement dans le tube. Suivant leur diamètre aérodynamique, les particules contenues dans l'air ambiant sont divisées en deux parties lors de leur passage dans le séparateur. Elles se déposent suivant les deux types de filtres pendant leur passage. En ajustant la valve à aiguille, le débit d'écoulement est indiqué sur le débitmètre. Le volume d'air total aspiré par la pompe est enregistré par le volumètre.

4.1.2.3. Mode de prélèvements d'air

a) Préparation des filtres

La préparation des filtres se fait en deux étapes.

❖ Préparation physique

Avant de mettre les filtres grossier et fin dans la cassette à filtre, nous les pesons à l'aide d'une microbalance METTLER TOLEDO (10 μ g de sensibilité). Après chargement des particules, les filtres sont pesés avec la même balance pour pouvoir déterminer les masses d'aérosols déposées sur les filtres pendant les prélèvements.

❖ Préparation chimique

Avant de faire le pesage, le filtre comportant les grosses particules les de porosité 8 μ m est traité par la graisse Apiezon de type AP101 dilué avec le toluène. Ce traitement chimique a pour but d'éviter le rebond des particules sur le filtre.

b) Déroulement de prélèvements d'aérosols

Les matières particulaires sont collectées par l'échantillonneur d'air GENT. Elles sont séparées en deux parties par le biais du séparateur de cet échantillonneur suivant les diamètres aérodynamiques : les particules de taille comprise entre 2,5 μ m et 10 μ m (PM_{2,5-10}) et les particules de diamètre inférieur à 2,5 μ m (PM_{2,5}).

Les filtres Nuclepore en polycarbonate sont des filtres de diamètre 47 mm et de porosité 0,4 μ m et 8 μ m respectivement pour collecter les particules fines (PM_{2,5}) et les particules grossières (PM_{2,5-10}).

4.1.3. **Réflectomètre Modèle 43D**

Le réflectomètre Modèle 43D permet de mesurer l'obscurité des tâches de fumée dans les filtres afin de déterminer le carbone noir dans les aérosols.

4.1.3.1. Eléments constitutifs du réflectomètre

Ce réflectomètre Modèle 43D est constitué d'une unité d'affichage et d'une tête de mesure reliée à cette unité. L'unité comporte également d'un interrupteur principal, des régulateurs des sensibilités des filtres de grosses et fines particules et de la commande zéro.

La figure 4.4 montre le réflectomètre Modèle 43D.



Source Madagascar-INSTN

Figure 4.4. Réflectomètre M43D.

4.1.3.2. Fonctionnement du réflectomètre M43D

Le compteur est connecté à une alimentation de 220 V. Il faut vérifier que l'unité d'affichage indique la valeur "0,00". Si la valeur affichée n'est pas zéro, la commande ZERO devant le compteur doit être tournée dans le sens inverse de l'aiguille d'une montre jusqu'à ce que la valeur "0,00" soit affichée. Ensuite, la tête de mesure est reliée à l'appareil. Laisser chauffer le tout pendant 10 à 15 mn environ. Pour ajuster la réflectance, la partie brillante du filtre blanc *Nuclepore* est placée sur la tuile blanche.

Avant d'insérer la tête de mesure, le masque circulaire est déposé sur ce filtre blanc. La valeur affichée doit être égale à "100,00" avant de commencer la mesure. Sinon, il faut tourner les régulateurs des sensibilités du grossier et du fin pour que la valeur soit exactement "100,00". La mesure des réflectances du carbone noir consiste à placer le filtre chargé de particules sur le centre de la tuile blanche et à centrer le masque circulaire centré sur la tâche noire.

4.2. Méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale

La fluorescence X à réflexion totale est une variante de la fluorescence X à énergie dispersive. Elle a été utilisée pour les analyses des échantillons d'aérosols prélevés. Comme cette méthode est conçue spécialement pour l'analyse des échantillons liquides, il faut alors minéraliser les filtres pour les ramener à l'état liquide.

4.2.1. Caractéristiques de la chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale

La chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale (figures 4.5 et 4.6) est composée par :

- un tube à rayons X à anode en molybdène (Mo) ;
- un générateur de rayons X SIEMENS KRISTALLOFLEX 710 H avec une tension allant de 20 à 55 kV et un courant du tube variant de 5 à 60 mA ;
- une pompe à eau nécessaire au refroidissement du tube à rayons X ;
- un collimateur muni de deux fentes parallèles ;
- un premier réflecteur appelé réflecteur de coupure ;
- un deuxième réflecteur appelé réflecteur porte échantillon ;
- un détecteur à semi-conducteur Si (Li) de résolution 181 eV ;
- un préamplificateur ;
- une source de haute tension de – 500 V pour polariser le détecteur ;
- un inspecteur de modèle 1510 et un convertisseur analogique numérique (CAN) ;
- un terminal informatique dont le moniteur joue le rôle de l'analyseur multicanal (MCA). A ce terminal informatique sont développés deux logiciels : le S100 pour la collecte des données du spectre et l'AXIL pour le traitement des données du spectre.



Source Madagascar-INSTN

Figure 4. 5. Chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale.

La figure 4.6 illustre le schéma simplifié de la chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale.

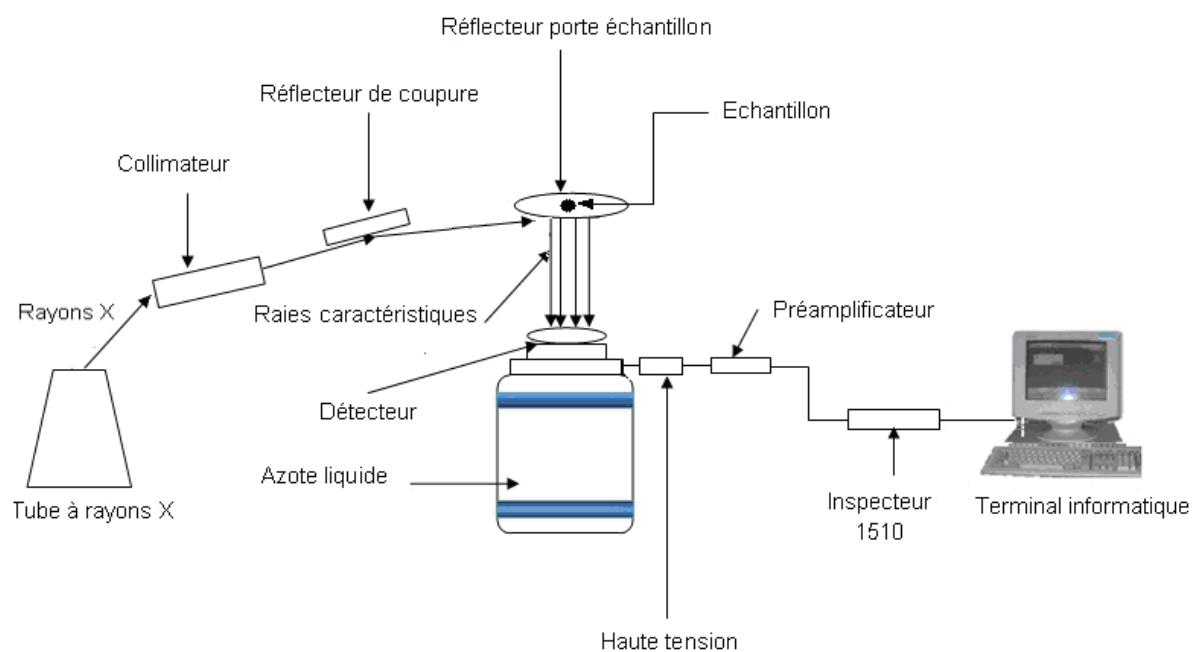


Figure 4. 6. Schéma simplifié d'un spectromètre de fluorescence X à réflexion totale.

4.2.2. Principe de la fluorescence X à réflexion totale

Les rayons X provenant du tube sont focalisés à l'aide du collimateur avant qu'ils frappent le réflecteur de coupure. Ce dernier élimine toutes les radiations incidentes d'énergie supérieure à l'énergie de coupure E_{coupure} correspondant à un angle de coupure Φ_{coupure} . A ce stade, les photons d'énergie inférieure à E_{coupure} sont réfléchis tandis que les photons d'énergie supérieure à E_{coupure} sont réfractés et absorbés par ce réflecteur de coupure. Le faisceau de rayons X aussi réfléchi tombe ensuite sur la surface polie et plane du réflecteur porte échantillon où se trouve l'échantillon à analyser. Cet échantillon va émettre par la suite des raies caractéristiques correspondant aux éléments y présents. Le détecteur Si (Li) placé à une distance la plus proche possible de l'échantillon reçoit ces raies caractéristiques. Dans ce détecteur à semi-conducteur, les photonégatons produits par un processus de désexcitation sont directement détectés de façon électronique. Le préamplificateur convertit le flux de photonégatons dans le détecteur en une impulsion de tension dont l'amplitude est proportionnelle aux photons totaux collectés. Dans l'inspecteur de modèle 1510 est couplé un amplificateur et un convertisseur analogique numérique (CAN). Les signaux délivrés par l'amplificateur sont classés par le CAN dans les différents canaux de l'analyseur multicanal, suivant leur amplitude. Le flux de raies caractéristiques qui provoque une accumulation du nombre de coups dans un canal donné, forme un pic. Quant à l'analyse qualitative, le numéro du canal donne la valeur de l'énergie caractéristique. Pour l'analyse quantitative, le nombre de coups du canal considéré est en relation avec l'intensité de la raie caractéristique c'est-à-dire à la concentration de l'élément.

4.2.3. Conditions de mesure

L'analyse par fluorescence X à réflexion totale est utilisée dans les conditions expérimentales suivantes :

- tension du tube : 45 kV
- courant du tube : 30 mA

4.2.4. Méthode analytique

En analyse par fluorescence X à réflexion totale, il est important d'établir des étalonnages analytiques en vue d'obtenir une concordance entre la réponse instrumentale et la quantification. Il s'agit de réaliser l'étalonnage de la chaîne de fluorescence X à réflexion totale et les étalonnages en énergie et en sensibilité du système. Il s'agit également de déterminer la limite de détection.

4.2.4.1. Optimisation du spectromètre de fluorescence X à réflexion totale

Avant toutes mesures, un test de performance journalier est réalisé. Une solution étalon composée par le soufre (S), le potassium (K), le titane (Ti), le cobalt (Co) et le sélénium (Se) ayant chacun une concentration de 10 mg.L⁻¹ est préparée. 10 µL de cette solution sont pipetés et déposés sur le réflecteur porte échantillon puis séchés dans un dessiccateur avant de procéder à la mesure. Le temps de comptage est 100 s. Le système d'analyse par fluorescence X à réflexion totale est dit optimisé de telle manière que l'intensité du pic de sélénium reste stable à 3,3 cps.ng⁻¹.

4.2.4.2. Étalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie est réalisé à partir du spectre obtenu lors de l'optimisation (paragraphe 4.2.4.1.). La plage d'énergies se trouve entre 2,3 keV et 17,4 keV. Cet étalonnage a pour but d'avoir un gain approximatif de 20 eV/canal.

$$E_j [\text{eV}] = \text{gain} * \text{canal} (j) + \text{zero} \quad (4.1)$$

où E_j est l'énergie correspondant au canal j

zéro est l'énergie du canal 0 [eV]

Ainsi, l'équation de l'étalonnage en énergie s'écrit

$$E [\text{eV}] = 19,983 * \text{canal} + 270,737 \quad (4.2)$$

4.2.4.3. Étalonnage en sensibilité

La méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale est conçue spécialement pour l'analyse des échantillons liquides. Ces échantillons sont considérés comme minces. En tenant compte de la formule de S_j dans (3.13), l'intensité fluorescente I_j de l'équation (3.9) pour l'élément j en fonction de la concentration C_j s'écrit:

$$I_j = G_0 K_j C_j \quad (4.3)$$

où I_j est l'intensité fluorescente de l'élément j à analyser, [cps]

$G_0 = \rho_s d G'_0$ indique la concentration géométrique

$K_j = \varepsilon_j K'_j$ est une constante caractéristique de l'élément j

C_j est la concentration de l'élément j à analyser

D'une manière générale, l'intensité de fluorescence I_j devient

$$I_j = S_j C_j \quad (4.4)$$

avec $S_j = G_0.K_j$ est la sensibilité de l'élément j

C_j représente la concentration de l'élément j , en $[\text{ng.g}^{-1}]$

L'étalonnage en sensibilité consiste à mesurer analytiquement des solutions standard d'éléments connus à concentration connue.

L'intensité de fluorescence I_j de l'élément j est donnée par la relation (4.4)

$$I_j = S_j C_j$$

Par des analyses comparatives, un étalon interne EI de concentration C_{EI} est introduit dans chaque solution étalon à mesurer. La concentration de cet étalon interne est la même pour toutes les solutions étalons préparées. Nous pouvons écrire une équation analogue à la relation (4.4)

$$I_{EI} = S_{EI} C_{EI} \quad (4.5)$$

En faisant le rapport des intensités I_j et I_{EI} , nous obtenons l'intensité relative

$$\frac{I_j}{I_{EI}} = \frac{S_j}{S_{EI} C_{EI}} C_j \quad (4.6)$$

Nous déduisons que l'intensité relative est indépendante de la constante géométrique. Elle devient une fonction linéaire de la concentration C_j . Pour un élément j donné et un étalon interne de concentration C_{EI} , la quantité $\frac{S_j}{S_{EI} C_{EI}}$ reste constante et constitue la sensibilité relative Q_j de l'élément j par rapport à EI.

$$\frac{I_j}{I_{EI}} = Q_j C_j \quad (4.7)$$

où $Q_j = \frac{S_j}{S_{EI} C_{EI}}$ est la sensibilité relative de l'élément j par rapport à EI $[\text{cps.ng}^{-1}]$

C_j représente la concentration de l'élément étalon j $[\text{ng.g}^{-1}]$.

Les courbes de variation de l'intensité relative $\frac{I_j}{I_{EI}}$ en fonction de la concentration C_j pour les raies-K et les raies-L sont des droites dont leur pente est la sensibilité relative Q_j . L'ensemble de ces pentes donne les courbes de variation de la sensibilité relative Q_j en fonction du numéro atomique Z de l'élément j pour les deux raies par la méthode de la fluorescence X à

réflexion totale. Ces deux courbes permettent de déterminer les concentrations inconnues des éléments par la méthode d'interpolation linéaire.

Ainsi, l'expression de la concentration C_j d'un élément j dans un échantillon à analyser est calculée par

$$C_j = \frac{S_{EI}}{S_j} \frac{C_{EI}}{I_{EI}} \frac{I_j}{I_{EI}} \quad (4.8)$$

où C_j est la concentration de l'élément j dans l'échantillon [ng.g^{-1}]

I_j représente l'intensité de l'aire nette du pic de l'élément j [cps] et I_{EI} celle de l'étalon interne [cps].

Pour déterminer expérimentalement cette sensibilité relative, cinq séries de solutions étalons formées par les raies-K et cinq séries de solution étalon de plomb pour les raies-L sont préparées en ajoutant chacune par la même concentration de l'étalon interne de l'yttrium (5 mg.L^{-1}). Les tableaux 4.1 et 4.2 donnent les cinq séries de solutions étalons pour les raies-K et celles de l'élément plomb pour les raies-L.

Tableau 4.1. Concentrations des solutions de cinq séries de solutions étalons pour les raies-K.

Eléments	Concentrations en [$\mu\text{g.L}^{-1}$]				
	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5
Cr	765	308,10	1 087,20	435,48	130,35
Mn	1 215	489,33	295,59	118,40	563,31
Co	690	277,89	1 167,30	467,59	330,54
Ni	105	42,29	1 593,20	638,17	810,06
Cu	350	140,96	936,87	375,28	1 568,90
Zn	1 485	598,07	420,84	168,57	1 554,90
As	300	120,82	185,37	74,25	32,59

Tableau 4.2. Concentrations des cinq séries de solution étalon de l'élément plomb pour les raies-L.

Concentrations en [$\mu\text{g.L}^{-1}$]					
Elément	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5
Pb	765	308,10	145,29	58,20	446,93

La courbe de variation de la sensibilité relative en fonction du numéro atomique pour les raies-K est donnée par la figure 4.7.

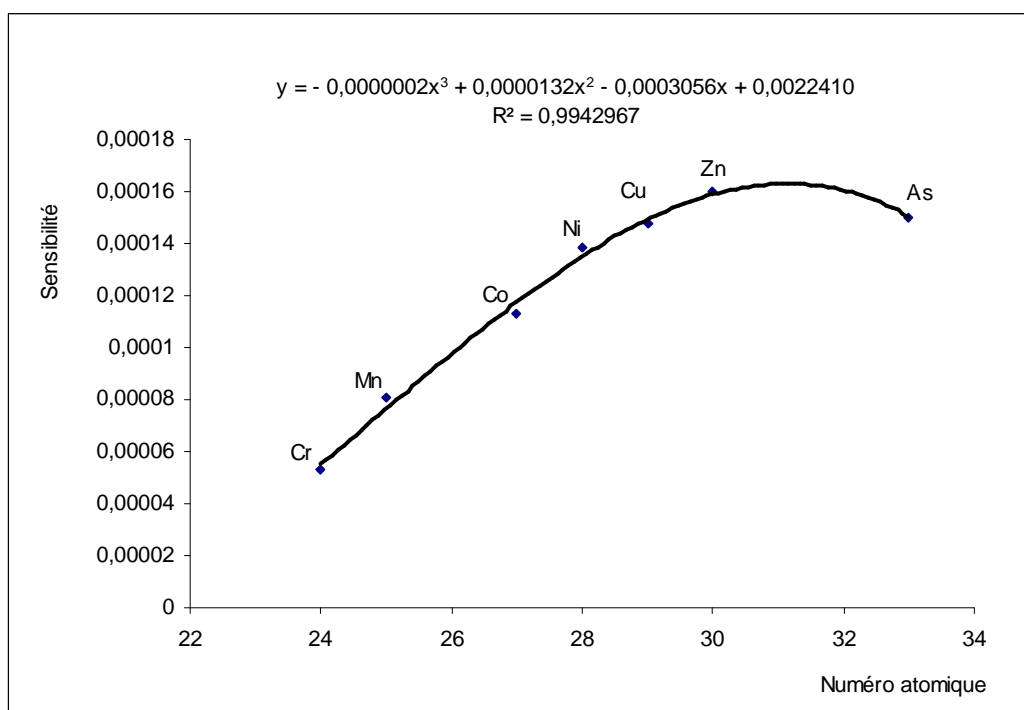


Figure 4. 7.Courbe de variation de la sensibilité par rapport à l'yttrium en fonction du numéro atomique pour les raies-K.

Nous ne pouvons pas tracer la courbe de la variation de la sensibilité relative pour les raies-L car nous n'avons qu'un seul élément qui est le plomb. Le calcul de la sensibilité relative du plomb donne $S_{\text{Pb}} = 0,0000752$.

4.2.4.4. Limite de détection

La limite de détection d'un élément est la concentration minimale détectable pour un élément.

Pour la limite de détection, la définition suivante est acceptable

$$I_{LD} = I_B + 3\sigma_{(I_B)} \quad (4.9)$$

où I_B est l'intensité du bruit de fond

$\sigma_{(I_B)}$ représente l'écart type de l'intensité du bruit de fond

Pour que I_{LD} soit significative, l'intensité du pic dépasse le pourcentage du bruit de fond par 3 fois de l'écart-type. Ainsi, I_{LD} est transformée en unité de concentration pour donner les limites de détection des éléments.

Pour un élément j , la limite de détection est donnée par

$$(C_{LD})_j = 3 C_j \frac{\sqrt{(N_B)_j}}{(N_{net})_j} \quad (4.10)$$

avec C_j est la concentration de l'élément j considéré [ng.g^{-1}] ;

$(N_{net})_j$ indique l'aire nette du pic de l'élément j ;

$(N_B)_j$ représente l'aire du bruit de fond de l'élément j .

La quantité $(N_B)_j$ est la différence entre l'intégrale et l'aire nette du pic affichées sur l'analyseur multicanal.

Les tableaux 4.3 et 4.4 résument les valeurs des limites minimales de détection pour les raies-K et l'élément plomb pour les raies-L par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Tableau 4.3. Valeurs de la limite de détection pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Eléments	Numéro atomique	$(C_{LD})_j$ [ng.g^{-1}]
Ti	22	10,00
Cr	24	7,73
Mn	25	7,00
Cu	29	5,00
Zn	30	4,61
Br	35	3,98
Sr	38	3,80

Tableau 4.4. Valeur de la limite de détection pour l'élément plomb par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Elément	Numéro atomique	$(C_{LD})_j$ [ng.g ⁻¹]
Pb	82	7,00

A partir du tableau 4.3, nous pouvons tracer la courbe de variation de la limite minimale de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

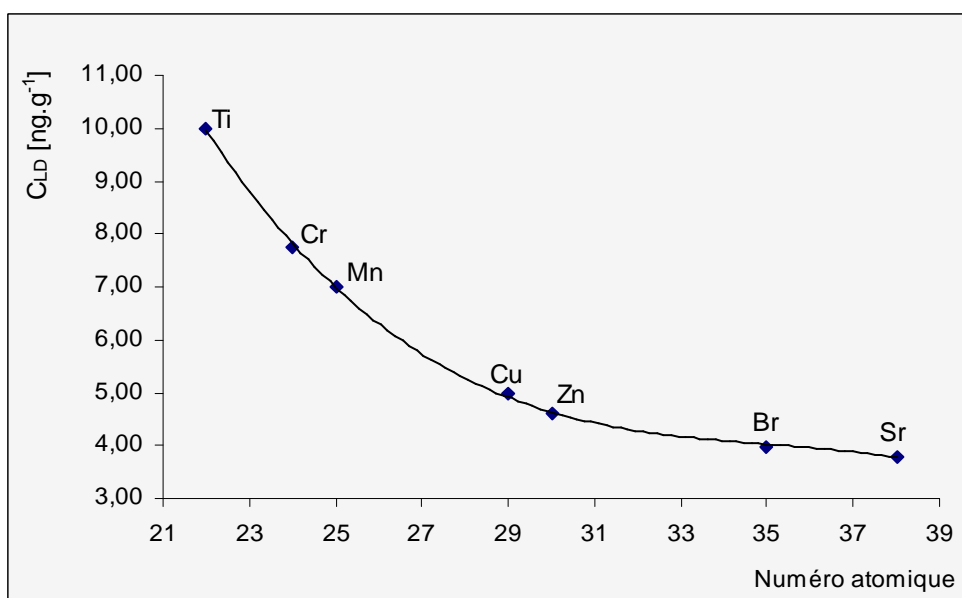


Figure 4. 8. Courbe de variation de la limite minimale de détection en fonction du numéro atomique pour les raies-K par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

4.2.5. Calcul d'incertitudes

4.2.5.1. Incertitude absolue sur la sensibilité

A partir de l'équation (4.6), nous pouvons tirer l'expression de la sensibilité

relative $Q_j = \frac{S_j}{S_{EI} C_{EI}}$. Comme la sensibilité S_{EI} est constante, alors l'incertitude absolue

sur la sensibilité s'écrit

$$\Delta Q_j = \left[\frac{\Delta S_j}{S_j} + \frac{\Delta C_{EI}}{C_{EI}} \right] \cdot Q_j \quad (4.11)$$

Ainsi, la mesure de la sensibilité est liée à la préparation des solutions étalons, à la contamination lors de la préparation de l'échantillon et au réglage du système de mesure.

4.2.5.2. Incertitude absolue sur la concentration

L'équation (4.8) permet de calculer l'incertitude sur la concentration.

$$C_j = \frac{S_{EI}}{S_j} \frac{C_{EI}}{I_{EI}} \frac{I_j}{I_{EI}}$$

L'incertitude absolue sur la concentration est donnée par

$$\Delta C_j = \left[\frac{\Delta C_{EI}}{C_{EI}} + \frac{\Delta I_j}{I_j} + \frac{\Delta S_j}{S_j} + \frac{\Delta I_{EI}}{I_{EI}} \right] \cdot C_j \quad (4.12)$$

Elle est due également à la préparation des solutions étalons, aux fluctuations statiques au cours de la mesure des intensités dans le MCA (car le comptage demande un laps de temps pour accéder aux spectres) et au réglage du système de mesure.

4.2.5.3. Incertitude absolue sur la limite de détection

De la formule (4.10), la limite de détection peut s'écrire

$$(C_{LD})_j = 3 C_j \frac{\left((N_B)_j \right)^{\frac{1}{2}}}{(N_{net})_j}$$

L'incertitude absolue sur la limite de détection est obtenue par

$$\Delta(C_{LD})_j = \left[\frac{\Delta C_j}{C_j} + \frac{1}{2} \frac{\Delta(N_B)_j}{(N_B)_j} + \frac{\Delta(N_{net})_j}{(N_{net})_j} \right] \cdot (C_{LD})_j \quad (4.13)$$

Cette incertitude est due à la préparation des solutions étalons, à la limitation des deux extrémités du pic pour marquer l'intégrale du pic choisi et aux incertitudes commises sur les valeurs exactes des nombres de coups $(N_B)_j$ et $(N_{net})_j$.

4.3. Analyse des échantillons d'aérosols

4.3.1. Détermination des concentrations des matières particulaires $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$

Il s'agit de déterminer les concentrations massiques journalières [$\mu\text{g.m}^{-3}$] des matières particulaires $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$ en tenant compte des masses des particules déposées et les volumes d'air. Les filtres sont déjà pesés avant et après les prélèvements.

4.3.2. Détermination des concentrations des éléments présents dans les échantillons d'aérosols

Pour déterminer les concentrations des éléments contenus dans $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$, nous passons à la préparation préalable puis aux analyses qualitative et quantitative.

4.3.2.1. Préparation des échantillons d'aérosols

Les échantillons d'aérosols sont à l'état solide. Pour les ramener en des échantillons liquides, il faut réaliser la méthode de minéralisation. Pour cela, les filtres chargés des échantillons d'aérosols sont minéralisés dans une bombe d'attaque en Téflon avec des mélanges de 500 μL de CHCl_3 (très volatil), de 2000 μL de HNO_3 et 1000 μL de H_2O_2 . Ensuite, la bombe d'attaque bien fermée est portée à une température de 165°C pendant 6 heures dans un four [19]. La solution obtenue est transvasée dans un petit flacon 30 mL en polyéthylène. 995 μL sont pipetés dans un autre flacon et 5 μg d'yttrium (à partir d'une solution mère de 1000 mg.L^{-1}) pris comme étalon interne sont ajoutés.

4.3.2.2. Mesure des échantillons d'aérosols

10 μL de la solution préparée sont déposés sur le réflecteur porte échantillon et séchés dans le dessiccateur par l'intermédiaire d'une pompe à vide, environ 2 mn. L'échantillon est ensuite mesuré par la chaîne de fluorescence à réflexion totale respectant les conditions de mesures citées dans le paragraphe 4.2.3. Le temps de mesure est de 1000 s. Une fois la mesure est terminée, nous passons aux analyses qualitative et quantitative des échantillons d'aérosols.

4.3.2.3. Evaluation de la limite de détection pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L

En tenant compte du volume d'air aspiré qui est en moyenne 19 m^3 , le volume total de la solution préparée de 3000 μL et la méthode d'interpolation linéaire, la limite de détection appliquée à l'analyse des échantillon d'aérosols est obtenue à partir des tableaux 4.3 et 4.4.

Le tableau 4.5 résume les valeurs de la limite de détection calculée pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et les raies-L (qui est l'élément plomb).

Tableau 4.5. Valeurs de la limite de détection calculée pour l'analyse des échantillons d'aérosols pour les raies-K et l'élément plomb par la méthode de la fluorescence X à réflexion totale.

Eléments	$(C_{LD})_i$ [ng.m ⁻³]
Ti	1,58
Cr	1,22
Mn	1,11
Cu	0,79
Zn	0,73
Br	0,63
Sr	0,60
Pb	1,11

4.3.3. Détermination des concentrations du carbone noir

La théorie de Cohen permet de calculer les concentrations du carbone noir. L'absorption et la réflexion de la lumière visible dans l'atmosphère dépendent de la concentration des particules, de la densité, de l'indice de réfraction et de la taille [20], [21].

En collectant ces particules sur les papiers filtres, une relation entre la concentration massique M dans l'atmosphère [μg.m⁻³] et la densité surfacique D [μg.cm⁻²] sur le filtre peut être établie par la formule suivante [22].

$$D = \frac{M \cdot V}{A} \quad (4.14)$$

avec $A = \pi r^2$ est la surface du filtre utilisé pour la collection [cm²] où r est le rayon du filtre nécessaire pour l'échantillonnage échantillons d'aérosols;

V est le volume d'air aspiré [m³].

La densité surfacique de transmission du carbone élémentaire CE_T sur le filtre est donnée par

$$CE_T[\mu g.cm^{-2}] = \{100 / (F \cdot \varepsilon)\} \ln[I_0 / I] \quad (4.15)$$

où I_0 est la transmission à travers du filtre blanc non exposé

I est la transmission à travers du filtre exposé

ε est le coefficient massique d'absorption pour CE à travers une longueur donnée, $[m^2.g^{-1}]$.

F est le facteur de correction de l'ordre de 1.

Pour les mesures de la réflexion plutôt que celles de la transmission sur ces filtres, la longueur du trajet de la réflexion est deux fois celle de la transmission. Ainsi, la densité surfacique de réflexion de CE_R ou D sur le filtre est

$$CE_R[\mu g.cm^{-2}] = \{100 / (2 \cdot F \cdot \varepsilon)\} \ln[R_0 / R] = D \quad (4.16)$$

où R_0 et R sont les mesures des intensités de réflexion et après réflexion à des longueurs d'onde respectives. Dans la pratique, l'intensité de pré-réflexion R_0 est égale à 100.

En 1998, Maenhaut définit expérimentalement une expression équivalente de CE_R utilisant les mesures des reflectances de la lumière blanche sur les filtres *Nuclepore* de diamètre 47 mm avec $\varepsilon = 5,27 m^2.g^{-1}$, $F = 1$ et la petite valeur positive d' "offset" de 0,0523 $\mu g.cm^{-2}$ quand $R_0 = R$ [23].

L'équation (4.14) permet de calculer la concentration massique M du carbone noir dans l'atmosphère

$$M = \frac{D \cdot A}{V} \quad (4.17)$$

Elle est exprimée en $\mu g.m^{-3}$.

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION.

Cette présente étude permet de déterminer les concentrations des matières particulaires, des éléments et du carbone noir présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy dans la ville d'Antananarivo.

5.1. Matières particulaires (PM_{2,5}, PM_{2,5-10}, et PM₁₀)

Les concentrations journalières des matières particulaires dans les aérosols prélevés à Andravoahangy en 2008 sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Concentrations journalières des matières particulaires dans les aérosols prélevés à Andravoahangy.

Date d'échantillonnage	Concentrations journalières des matières particulaires dans l'air [$\mu\text{g.m}^{-3}$]			Valeurs guides journalières [$\mu\text{g.m}^{-3}$]		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}		PM ₁₀
				OMS	US EPA	OMS, UE
Lun 14/04/08	31,00	42,72	73,72	25	35	50
Mer 16/04/08	63,80	116,37	180,17			
Ven 18/04/08	85,70	116,56	202,26			
Dim 20/04/08	18,51	34,30	52,81			
Mar 22/04/08	20,96	33,46	54,42			
Jeu 24/04/08	75,85	84,27	160,12			
Sam 26/04/08	26,63	39,56	66,19			
Lun 28/04/08	32,23	53,18	85,41			
Mer 30/04/08	60,34	98,16	158,50			
Ven 02/05/08	49,09	76,81	125,90			
Dim 04/05/08	13,30	28,12	41,42			
Mar 06/05/08	25,80	60,77	86,57			
Jeu 08/05/08	29,88	61,44	91,32			
Sam 10/05/08	24,67	51,66	76,33			
Ven 16/05/08	32,48	61,67	94,15			
Sam 24/05/08	23,82	40,56	64,38			
Dim 01/06/08	16,47	25,06	41,53			
Lun 09/06/08	30,59	41,88	72,47			
Mar 17/06/08	22,54	39,16	61,70			
Mer 25/06/08	50,96	70,72	121,68			
Ven 04/07/08	40,77	59,08	99,85			
Jeu 10/07/08	35,99	44,89	80,88			
Sam 19/07/08	23,77	37,30	61,07			
Dim 27/07/08	17,18	25,96	43,14			
Lun 04/08/08	21,47	34,62	56,09			
Mar 12/08/08	25,34	36,04	61,38			
Mer 20/08/08	36,02	41,34	77,36			
Jeu 28/08/08	36,34	45,80	82,14			

Le tableau 5.1. montre que les concentrations des matières particulaires $PM_{2,5-10}$ sont supérieures à celles des $PM_{2,5}$.

Pour les $PM_{2,5}$, 18 sur 28 échantillons prélevés à Andravoahangy dépassent la valeur limite adoptée par l'OMS ($25 \mu g.m^{-3}$) selon la directive de l'OMS en 2005 et 10 sur 18 échantillons ne respectent pas la valeur fixée ($35 \mu g.m^{-3}$) de l'US EPA en 2006.

Quant aux PM_{10} , 25 sur 28 échantillons ne respectent pas également la valeur limite de $50 \mu g.m^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'US EPA. Par conséquent, le site d'Andravoahangy est pollué par les matières particulaires.

La figure 5.1. illustre la variation de la concentration des matières particulaires dans $PM_{2,5}$ et PM_{10} .

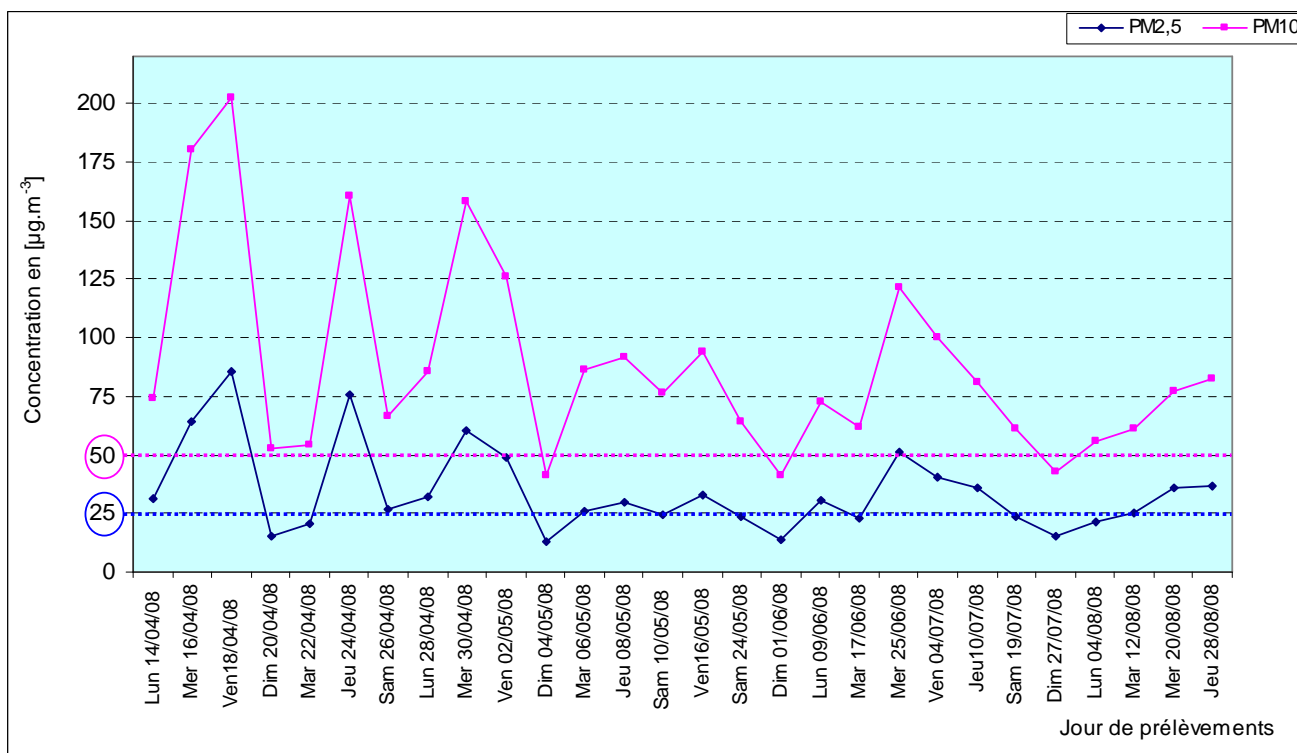


Figure 5.1. Variation de la concentration des matières particulaires dans $PM_{2,5}$ et PM_{10} .

Le minimum journalier pour le $PM_{2,5}$ apparaît le dimanche 04 mai 2008 et le maximum journalier pour le PM_{10} est constaté le vendredi 18 avril 2008

Le tableau 5.2. récapitule la concentration moyenne journalière, le maximum journalier, le minimum journalier de $PM_{2,5}$ et PM_{10} et le nombre d'échantillons dépassant les valeurs guides journalières adoptées par l'OMS, l'UE et l'US EPA.

Tableau 5.2. Concentration moyenne journalière, le maximum journalier, le minimum journalier des $PM_{2,5}$ et PM_{10} et le nombre d'échantillons dépassant les valeurs limites.

	$PM_{2,5}$	PM_{10}
Moyenne journalière [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	34,70	88,32
Maximum journalier [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	85,70	202,26
Minimum journalier [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	13,30	41,42
Nombre d'échantillons ($> 25 \mu\text{g.m}^{-3}$)	18	-
Nombre d'échantillons ($> 35 \mu\text{g.m}^{-3}$)	10	-
Nombre d'échantillons ($> 50 \mu\text{g.m}^{-3}$)	-	25

Le tableau 5.3. résume les valeurs minimale, maximale et moyenne journalière de la concentration des $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} .

Tableau 5.3. Valeurs minimale, maximale et moyenne journalière de la concentration des $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} .

Jour de la semaine	Valeurs minimale, maximale et moyenne journalière de la concentration [$\mu\text{g.m}^{-3}$]					Valeurs guides journalières [$\mu\text{g.m}^{-3}$]		
	$PM_{2,5}$		$PM_{2,5-10}$		PM_{10}	$PM_{2,5}$		PM_{10}
						OMS	US EPA	OMS, UE
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne			
Lundi	21,47 - 32,23	28,82	34,62 - 53,18	43,10	71,92			
Mardi	20,96 - 25,80	23,66	33,46 - 60,77	42,36	66,02			
Mercredi	36,02 - 63,80	52,78	41,34 - 116,37	81,65	134,43			
Jeudi	29,88 - 75,85	44,52	44,89 - 84,27	59,10	103,62	25	35	50
Vendredi	32,48 - 85,70	52,01	59,08 - 116,56	78,53	130,54			
Samedi	23,77 - 26,63	24,72	37,30 - 51,66	42,27	66,99			
Dimanche	13,30 - 18,51	16,37	25,06 - 34,30	28,36	44,73			

La figure 5.2. illustre la variation du total des concentrations moyennes journalières des $PM_{2,5}$ et PM_{10} .

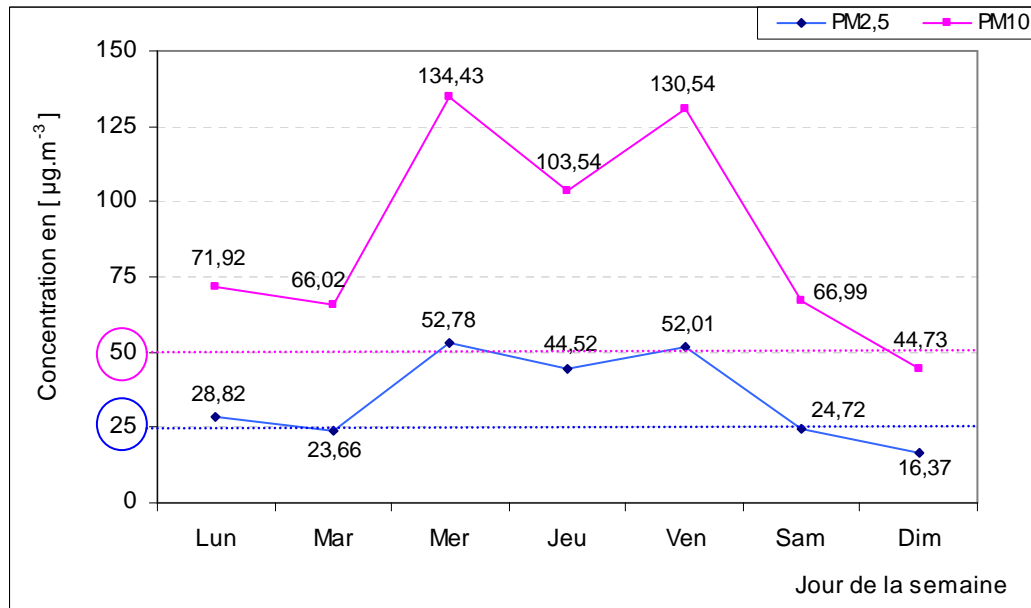


Figure 5.2. Variation du total des concentrations journalières des $PM_{2,5}$ et PM_{10} .

A partir du tableau 5.1., nous pouvons calculer la distribution granulométrique des matières particulaires dans $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$. Ainsi, le tableau 5.4 donne la distribution granulométrique de PM_{10} pendant la période de prélèvements.

Tableau 5.4 Distribution granulométrique des matières particulaires.

Jour de prélèvement	Distribution granulométrique des matières particulaires (%)	
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}
Lun 14/04/08	42,05	57,95
Mer 16/04/08	35,41	64,59
Ven 18/04/08	42,37	57,63
Dim 20/04/08	35,05	64,95
Mar 22/04/08	38,52	61,48
Jeu 24/04/08	47,37	52,63
Sam 26/04/08	40,23	59,77
Lun 28/04/08	37,74	62,26
Mer 30/04/08	38,07	61,93
Ven 02/05/08	38,99	61,01
Dim 04/05/08	32,11	67,89
Mar 06/05/08	29,80	70,20
Jeu 08/05/08	32,72	67,28
Sam 10/05/08	32,32	67,68
Ven 16/05/08	34,50	65,50
Sam 24/05/08	37,00	63,00
Dim 01/06/08	39,66	60,34
Lun 09/06/08	42,21	57,79
Mar 17/06/08	36,53	63,47
Mer 25/06/08	41,88	58,12
Ven 04/07/08	40,83	59,17
Jeu 10/07/08	44,50	55,50
Sam 19/07/08	38,92	61,08
Dim 27/07/08	39,82	60,18
Lun 04/08/08	38,28	61,72
Mar 12/08/08	41,28	58,72
Mer 20/08/08	46,56	53,44
Jeu 28/08/08	44,24	55,76

Avant de tracer l'histogramme de la distribution granulométrique des matières particulaires de PM_{10} dans les aérosols pendant les jours de la semaine, nous récapitulons cette distribution granulométrique dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5. Valeurs de la distribution granulométrique des matières particulaires de PM_{10} pendant les jours de la semaine.

Jours de la semaine	Distribution granulométrique des matières particulaires dans PM_{10} (%)	
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$
Lundi	40,07	59,93
Mardi	36,53	63,47
Mercredi	40,48	59,52
Jeudi	42,21	57,79
Vendredi	39,17	60,83
Samedi	37,12	62,88
Dimanche	36,66	63,34

La figure 5.3. illustre l'histogramme de cette distribution granulométrique.

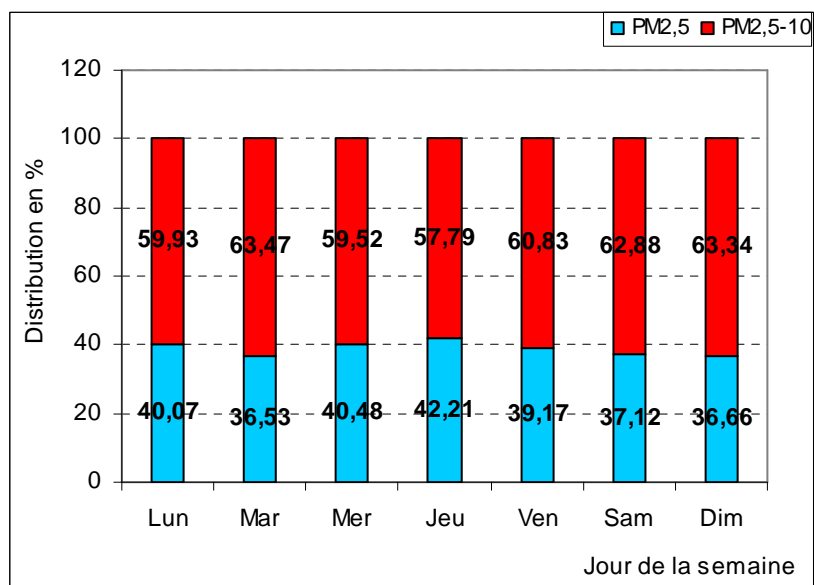


Figure 5.3. Histogramme de la distribution granulométrique des matières particulaires PM_{10} dans les aérosols.

La combinaison des tableaux 5.3. et 5.5. et les figures 5.2. et 5.3. permettent de constater les phénomènes suivants :

1) Les aérosols prélevés le lundi contiennent en moyenne $71,92 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} dont $28,82 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $43,10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de grosses particules. La concentration moyenne en PM_{10} ($71,92 \mu\text{g.m}^{-3}$) dépasse la valeur guide journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$. La concentration en $\text{PM}_{2,5}$ ($28,82 \mu\text{g.m}^{-3}$) ne respecte pas la valeur guide journalière de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS selon la directive 2005 [24]. Quant à la distribution granulométrique, les particules fines et les grosses particules ont respectivement des taux de répartition de 40,07 % et 59,93 %.

2) En ce qui concerne les aérosols prélevés le mardi, les aérosols renferment en moyenne une concentration en PM_{10} de $66,02 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $23,66 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules fines et $42,36 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules grossières. La concentration moyenne en PM_{10} ($66,02 \mu\text{g.m}^{-3}$) ne respecte pas la valeur guide journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE. Par contre, la concentration en $\text{PM}_{2,5}$ de $23,66 \mu\text{g.m}^{-3}$ respecte la valeur guide journalière de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS et celle adoptée par l'US EPA en 2006 ($35 \mu\text{g.m}^{-3}$) [25]. Selon la distribution granulométrique, les matières particulaires PM_{10} présentent 36,53 % de particules fines et 63,47 % de particules grossières.

3) Les aérosols prélevés le mercredi contiennent en moyenne une concentration en PM_{10} de $134,43 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $52,78 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules respirables et $81,65 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules inhalables. Par comparaison avec la valeur guide journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE, la concentration moyenne en PM_{10} dépasse largement cette valeur guide. Il en est de même pour les $\text{PM}_{2,5}$, la concentration de $52,78 \mu\text{g.m}^{-3}$ est supérieure aux deux valeurs guides journalières de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$. Dans les aérosols prélevés le mercredi, le taux de répartition de $\text{PM}_{2,5}$ est de 40,48 % et celui de $\text{PM}_{2,5-10}$ est de 59,52 %.

4) Les résultats montrent que les aérosols prélevés le jeudi renferment en moyenne une concentration en PM_{10} de $103,62 \mu\text{g.m}^{-3}$ dont $44,52 \mu\text{g.m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2,5}$ et $59,10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2,5-10}$. La concentration en PM_{10} correspondant à la concentration de $103,62 \mu\text{g.m}^{-3}$ dépasse la valeur guide journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE. La concentration de $44,52 \mu\text{g.m}^{-3}$ en $\text{PM}_{2,5}$ ne respecte pas les deux valeurs guides journalières de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ adoptées par l'OMS et l'US EPA. Selon la distribution granulométrique, les

matières particulaires PM_{10} dans les aérosols prélevés le jeudi présentent 42,21% de $PM_{2,5}$ et 57,79 % de $PM_{2,5-10}$.

5) Concernant la concentration en moyenne en PM_{10} dans les aérosols prélevés le vendredi, nous constatons que la concentration moyenne des particules de taille inférieure à $2,5\ \mu m$ est de $52,01\ \mu g.m^{-3}$ et celle des particules de dimension comprise entre $2,5\ \mu m$ et $10\ \mu m$ est de $78,53\ \mu g.m^{-3}$. En fait, la concentration moyenne des matières particulaires de dimension inférieure à $10\ \mu m$ vaut $130,54\ \mu g.m^{-3}$. Par conséquent, la concentration moyenne en PM_{10} ($130,54\ \mu g.m^{-3}$) dépasse largement la valeur guide de $50\ \mu g.m^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE. La concentration en $PM_{2,5}$ ($52,01\ \mu g.m^{-3}$) est supérieure aux valeurs guides de $25\ \mu g.m^{-3}$ et de $35\ \mu g.m^{-3}$. La distribution granulométrique des matières particulaires dans les aérosols prélevés le vendredi montre que les $PM_{2,5}$ ont une proportion de 39,17 % tandis que les $PM_{2,5-10}$ de 60,83 %.

6) Les mesures faites aux échantillons d'aérosols prélevés le samedi présentent une concentration moyenne en PM_{10} de $66,99\ \mu g.m^{-3}$ dont $24,72\ \mu g.m^{-3}$ de particules fines et $42,27\ \mu g.m^{-3}$ de grosses particules. Cette concentration en PM_{10} dépasse la valeur guide journalière de $50\ \mu g.m^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE. Par comparaison aux deux valeurs guides de $25\ \mu g.m^{-3}$ et $35\ \mu g.m^{-3}$ adoptées respectivement par l'OMS et l'US EPA, la concentration moyenne en $PM_{2,5}$ ($24,72\ \mu g.m^{-3}$) respecte ces deux valeurs guides. Quant à la distribution granulométrique, les particules fines ont un taux de répartition de 37,12 % et les particules grossières de 62,88 %.

7) Les aérosols prélevés le dimanche contiennent en moyenne une concentration en PM_{10} de $44,73\ \mu g.m^{-3}$ dont $16,37\ \mu g.m^{-3}$ de particules fines et $28,36\ \mu g.m^{-3}$ de particules grossières. Ainsi, la concentration moyenne en PM_{10} ($44,73\ \mu g.m^{-3}$) respecte la valeur guide journalière de $50\ \mu g.m^{-3}$. La concentration de $16,37\ \mu g.m^{-3}$ en $PM_{2,5}$ est largement inférieure aux deux valeurs guides de $25\ \mu g.m^{-3}$ et de $35\ \mu g.m^{-3}$. Les matières particulaires PM_{10} présente 36,66 % de particules fines et 63,34 % de grosses particules.

8) D'après la figure 5.2., les pics maxima se présentent les jours du mercredi, du jeudi et du vendredi avec des valeurs respectives de $52,78\ \mu g.m^{-3}$, $44,52\ \mu g.m^{-3}$, $52,01\ \mu g.m^{-3}$ pour les $PM_{2,5}$ et de $134,43\ \mu g.m^{-3}$, $103,54\ \mu g.m^{-3}$ et $130,54\ \mu g.m^{-3}$ pour les PM_{10} . Par comparaison à la valeur guide journalière de $25\ \mu g.m^{-3}$ pour les $PM_{2,5}$, le niveau de la pollution pendant ces

trois jours est deux fois supérieurs à cette valeur guide. Les concentrations en PM_{10} dépassent largement la valeur guide de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$. Comme le site d'Andravoahangy se trouve près de la route principale, les concentrations élevées en $PM_{2,5}$ et en PM_{10} sont probablement dues aux turbulences atmosphériques des particules de poussières produite par la circulation de voiture pendant les jours des marchés d'Andravoahangy et de Pochard à Analakely.

Par contre, les pics minima sont constatés le jour du dimanche avec des valeurs respectives de $16,37 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $PM_{2,5}$ et de $44,73 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les PM_{10} . Ce phénomène est dû par l'absence d'embouteillage pendant le jour de « week-end ».

9) Selon la distribution granulométrique, les matières particulaires de taille inférieure à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) se concentrent plus dans les grosses particules que dans les particules fines.

5.2. Composition élémentale

Les concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés du lundi au dimanche sont données dans les tableaux 5.6 à 5.12.

Tableau 5.6. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du lundi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m^{-3}]				
	$PM_{2,5}$		$PM_{2,5-10}$		PM_{10}
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	21,49 - 96,87	50,31	19,46 - 375,21	169,77	220,08
Cr	7,60 - 8,41	7,96	6,47 - 25,89	13,76	21,72
Mn	6,69 - 15,52	11,30	6,01 - 64,03	28,97	40,27
Fe	319,65 - 844,70	527,18	299,89 - 3605,14	1507,13	2034,31
Ni	4,77 - 6,53	5,47	3,46 - 8,52	6,19	11,66
Cu	8,77 - 13,37	11,14	6,20 - 18,10	13,18	24,32
Zn	52,23 - 112,53	85,50	50,60 - 135,62	84,71	170,21
Br	3,57 - 4,89	4,38	4,63 - 9,38	7,03	11,41
Sr	3,58 - 8,73	5,01	3,03 - 16,03	9,38	14,39
Pb	7,12 - 20,79	11,51	4,36 - 54,28	25,79	37,30

Tableau 5.7. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du mardi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	12,23 - 27,25	19,66	30,23 - 148,06	85,30	104,96
Cr	6,16 - 11,29	7,67	6,18 - 9,03	7,61	15,228
Mn	4,92 - 7,82	6,15	10,25 - 25,51	19,02	25,17
Fe	160,45 - 334,68	248,86	433,47 - 1299,40	895,65	1144,51
Ni	3,04 - 4,96	3,80	3,71 - 5,58	4,65	8,45
Cu	5,71 - 16,59	8,84	7,27 - 10,62	8,66	17,50
Zn	42,48 - 89,78	67,49	51,49 - 159,40	84,99	152,48
Br	3,12 - 7,29	4,75	3,97 - 6,90	5,31	10,06
Sr	3,52 - 4,05	3,80	4,65 - 8,49	6,15	9,95
Pb	5,26 - 11,58	8,32	8,42 - 26,34	16,24	24,56

Tableau 5.8. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du mercredi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	17,11 - 36,21	23,22	57,93 - 309,78	181,72	204,94
Cr	6,85 - 9,25	8,08	8,56 - 13,18	10,87	18,95
Mn	4,15 - 10,11	6,97	11,57 - 50,69	30,02	36,99
Fe	222,03 - 432,36	309,26	553,29 - 2599,83	1433,50	1742,76
Ni	3,47 - 9,31	5,33	5,05 - 7,48	6,19	11,52
Cu	6,66 - 11,31	8,44	8,05 - 22,98	14,82	23,26
Zn	47,82 - 94,43	68,09	61,08 - 136,64	92,35	160,44
Br	4,48 - 6,24	5,21	5,74 - 9,13	7,50	12,71
Sr	4,32 - 5,76	4,86	4,56 - 12,78	9,38	14,24
Pb	5,31 - 14,69	10,01	10,42 - 44,76	25,56	35,57

Tableau 5.9. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du jeudi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	17,54 - 84,42	44,70	20,36 - 93,12	56,04	100,74
Cr	5,61 - 8,60	7,10	6,46 - 9,15	8,18	15,28
Mn	4,21 - 25,60	12,94	6,36 - 27,07	16,59	29,53
Fe	251,35 - 1206,93	597,92	224,65 - 1373,86	787,22	1385,14
Ni	3,78 - 6,13	4,69	3,55 - 19,55	8,18	12,87
Cu	6,94 - 10,49	8,71	7,77 - 12,39	9,52	18,23
Zn	23,18 - 207,05	100,81	52,24 - 95,30	69,59	170,40
Br	4,21 - 5,81	5,11	4,90 - 5,73	5,34	10,45
Sr	4,11 - 5,38	4,78	3,20 - 6,70	5,32	10,10
Pb	4,91 - 26,62	16,68	4,51 - 18,38	11,36	28,04

Tableau 5.10. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du vendredi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	39,26 - 161,68	74,45	46,24 - 51,70	49,71	124,16
Cr	7,32 - 15,66	11,48	6,58 - 20,03	10,58	22,06
Mn	12,85 - 22,61	15,67	10,87 - 12,77	11,75	27,42
Fe	462,14 - 1107,11	695,85	534,13 - 635,80	599,6	1295,45
Ni	4,47 - 6,20	5,66	3,92 - 5,17	4,58	10,24
Cu	8,26 - 19,81	14,22	8,22 - 22,81	12,54	26,76
Zn	45,47 - 132,82	89,63	32,13 - 67,76	47,03	136,66
Br	4,29 - 7,17	5,43	6,57 - 9,57	7,72	13,15
Sr	3,93 - 7,31	5,81	4,24 - 5,70	4,85	10,66
Pb	15,89 - 27,55	19,95	8,92 - 13,20	11,27	31,22

Tableau 5.11. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du samedi suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	13,78 - 173,06	65,12	9,29 - 64,97	44,50	109,62
Cr	6,95 - 9,23	8,32	5,77 - 9,20	7,17	15,49
Mn	5,14 - 31,99	14,38	3,04 - 50,16	19,16	33,54
Fe	193,12 - 1242,18	581,20	146,00 - 883,67	572,69	1153,89
Ni	3,61 - 5,85	4,73	3,79 - 10,42	5,83	10,56
Cu	6,77 - 10,81	8,42	6,52 - 9,35	8,14	16,56
Zn	92,10 - 294,82	149,62	36,04 - 193,41	81,56	231,18
Br	4,91 - 6,11	5,40	3,31 - 7,16	5,64	11,04
Sr	3,74 - 11,03	5,68	3,14 - 5,98	5,17	10,85
Pb	11,54 - 30,96	18,84	3,76 - 39,35	16,69	35,53

Tableau 5.12. Concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés les jours du dimanche suivant la dimension des particules.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]				
	PM _{2,5}		PM _{2,5 -10}		PM ₁₀
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Moyenne
Ti	8,02 - 31,55	18,09	21,48 - 77,18	47,07	65,16
Cr	6,51 - 10,97	8,57	6,13 - 16,24	9,72	18,29
Mn	3,05 - 13,31	7,11	5,80 - 21,29	13,50	20,61
Fe	89,43 - 456,91	264,14	267,38 - 1027,29	636,8	900,94
Ni	4,10 - 9,75	6,15	3,41 - 15,86	7,30	13,45
Cu	4,62 - 9,64	7,58	7,43 - 14,96	9,74	17,32
Zn	41,23 - 225,25	96,12	51,06 - 162,95	81,69	177,81
Br	4,21 - 7,59	5,29	4,07 - 7,13	5,60	10,89
Sr	2,93 - 5,07	4,38	3,48 - 6,07	4,93	9,31
Pb	2,19 - 31,93	13,65	4,37 - 28,41	13,69	27,34

Le tableau 5.13 résume le total des concentrations moyennes des éléments.

Tableau 5.13. Total des concentrations moyennes des éléments présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy.

Eléments	Concentrations [ng.m ⁻³]		
	PM _{2,5}	PM _{2,5 -10}	PM ₁₀
Ti	42,22 ± 1,13	90,59 ± 0,70	132,81 ± 1,83
Cr	8,45 ± 0,24	9,70 ± 0,30	18,15 ± 0,54
Mn	10,65 ± 0,19	19,86 ± 0,19	30,51 ± 0,38
Fe	460,63 ± 2,23	918,94 ± 4,02	1379,57 ± 6,25
Ni	5,12 ± 0,20	6,13 ± 0,12	11,25 ± 0,32
Cu	9,62 ± 0,18	10,94 ± 0,14	20,56 ± 0,32
Zn	93,89 ± 0,27	77,42 ± 0,40	171,31 ± 0,67
Br	5,08 ± 0,19	6,31 ± 0,16	11,39 ± 0,35
Sr	4,90 ± 0,25	6,45 ± 0,26	11,35 ± 0,51
Pb	14,14 ± 0,20	17,23 ± 0,26	31,37 ± 0,46

Les échantillons d'aérosols de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (PM₁₀) prélevés pendant les jours de prélèvement (du lundi au dimanche) contiennent 10 éléments tels que le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le brome (Br), le strontium (Sr) et le plomb (Pb). Les concentrations moyennes des éléments dans les particules grossières sont également supérieures à celles dans les particules fines.

Les variations des concentrations moyennes des éléments sont illustrées par les figures 5.4. à 5.13.

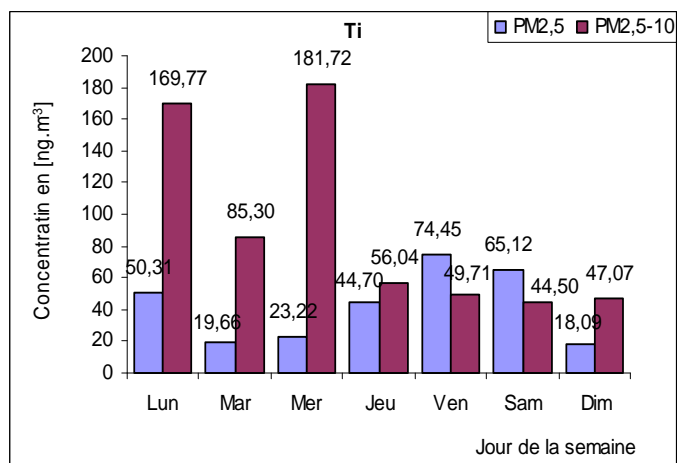


Figure 5.4. Variation de la concentration moyenne en titane dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

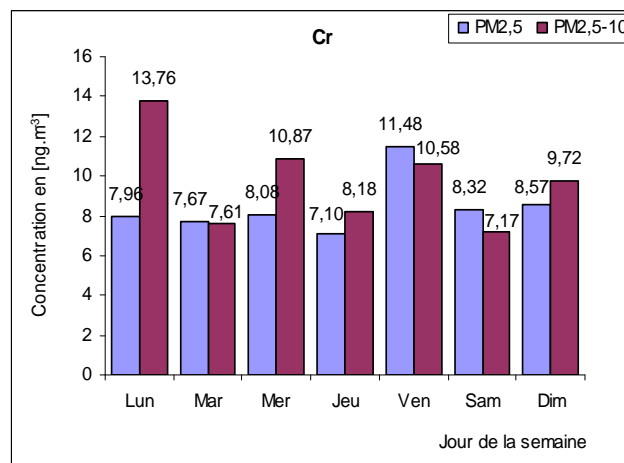


Figure 5.5. Variation de la concentration moyenne en chrome dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

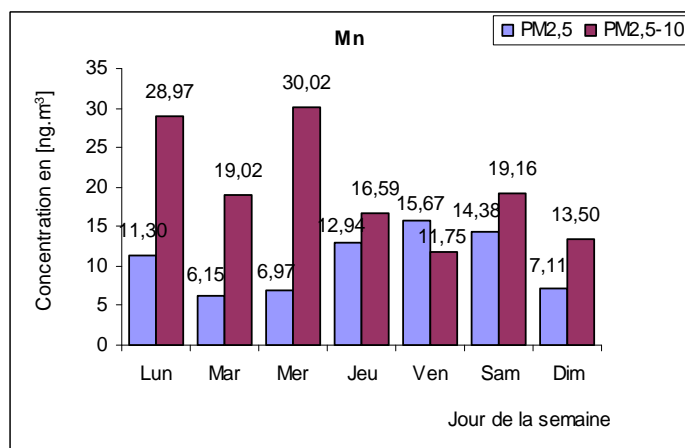


Figure 5.6. Variation de la concentration moyenne en manganèse dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

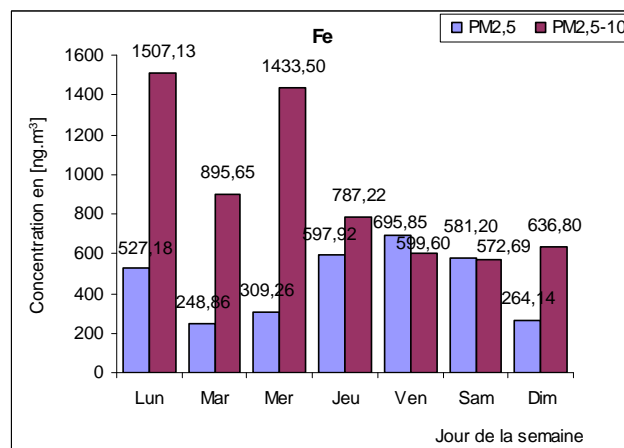


Figure 5.7. Variation de la concentration moyenne en fer dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

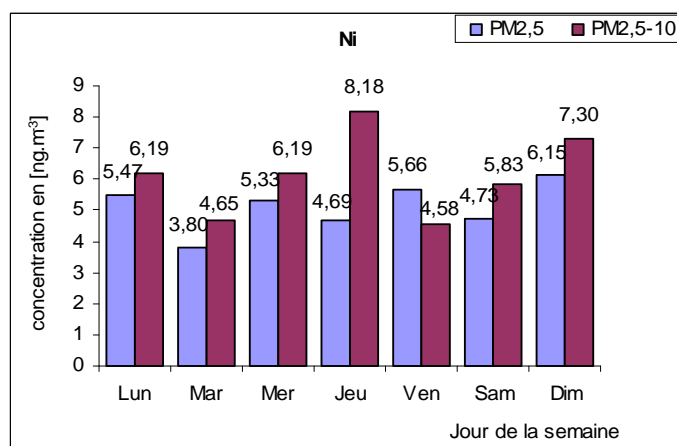


Figure 5.8. Variation de la concentration moyenne en nickel dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

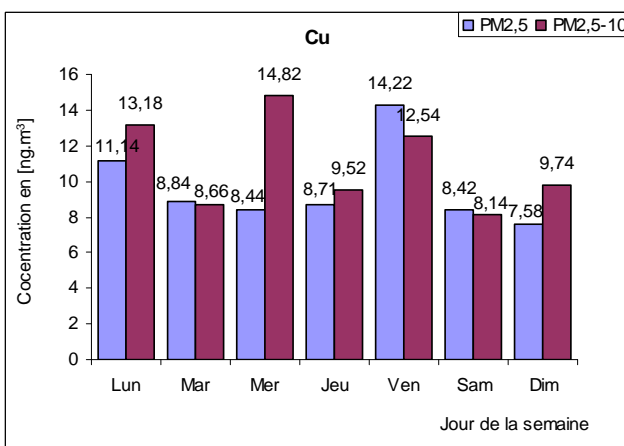


Figure 5.9. Variation de la concentration moyenne en cuivre dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

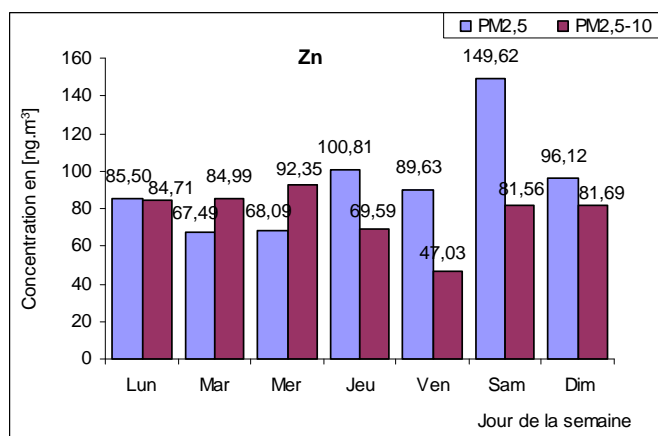


Figure 5.10. Variation de la concentration moyenne en zinc dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

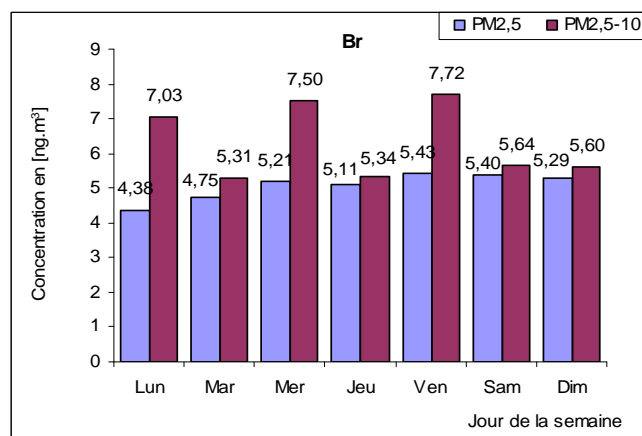


Figure 5.11. Variation de la concentration moyenne en brome dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

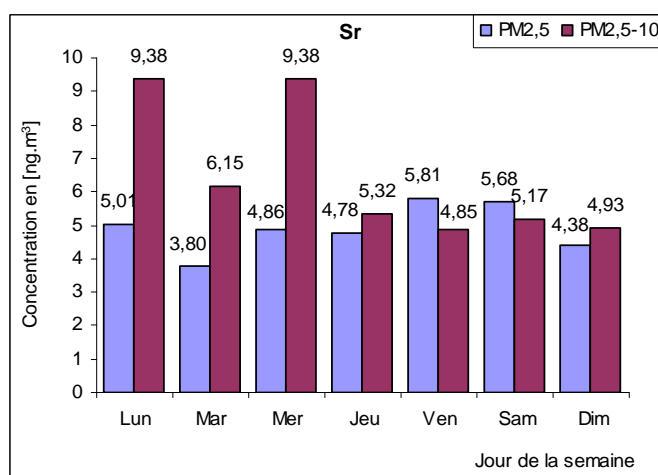


Figure 5.12. Variation de la concentration moyenne en strontium dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

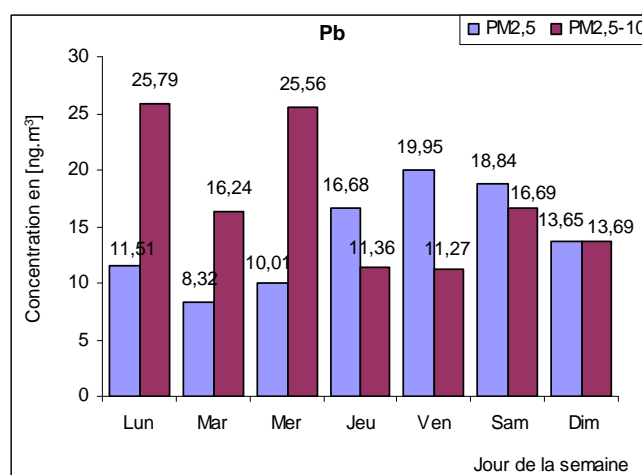


Figure 5.13. Variation de la concentration moyenne en plomb dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

Le tableau 5.13. permet de calculer la distribution granulométrique de chaque élément dans les matières particulaires de diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm (PM_{2,5} et PM_{2,5-10}) pendant les jours de prélèvements. Et le tableau 5.14. récapitule les distributions granulométriques de ces éléments.

Tableau 5.14. Distribution granulométrique des éléments selon la taille des particules.

Eléments	Distribution granulométrique des éléments dans $PM_{2,5}$ et $PM_{2,5-10}$ (%)	
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$
Ti	31,79	68,21
Cr	46,56	53,44
Mn	34,90	65,10
Fe	33,39	66,61
Ni	45,51	54,49
Cu	46,79	53,21
Zn	54,81	45,19
Br	44,60	55,40
Sr	43,17	56,83
Pb	45,07	54,93

En combinant les tableaux 5.13. et 5.14. et les figures 5.4. à 5.13., nous constatons les répartitions suivantes :

5.2.1. Titane

Les aérosols contiennent en moyenne une concentration en titane de $132,81 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $42,22 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines et $90,59 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules grossières. La distribution granulométrique du titane dans les aérosols représente en moyenne de 31,79 % dans les particules fines et 68,21 % dans les particules grossières. Ainsi, le titane se concentre plus dans les particules grossières que dans les particules fines.

5.2.2. Chrome

Le chrome se rencontre sous la forme de chromite (FeCr_2O_4) dans la nature.

Les aérosols renferment en moyenne une concentration en chrome de $18,15 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $8,45 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les $PM_{2,5}$ et $9,70 \text{ ng.m}^{-3}$ dans $PM_{2,5-10}$. La répartition du chrome dans ces aérosols est en moyenne de 46,56 % dans les $PM_{2,5}$ et de 53,44 % dans les $PM_{2,5-10}$. Ainsi, le chrome se concentre plus dans les grosses particules que dans les particules fines.

5.2.3. Manganèse

Le manganèse est un élément nécessaire à la nutrition. Mais il a des effets sur l'appareil respiratoire et le système nerveux en cas d'excès d'oxyde de manganèse.

Le manganèse a une concentration moyenne de $30,51 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $10,65 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines et $19,86 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules grossières. De plus, il se répartit à une proportion de 34,90 % dans les particules fines et 65,10 % dans les particules grossières. De cette répartition, le manganèse se concentre beaucoup plus dans les particules grossières que dans particules fines.

5.2.4. Fer

Le fer est un élément abondant dans la nature.

Les aérosols contiennent en moyenne une concentration $1379,57 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $460,63 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines et $918,94 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les grosses particules. Leurs répartitions respectives sont 33,39 % et 66,61 %. Ainsi, le fer concentre plus dans les grosses particules que dans les particules fines.

5.2.5. Nickel

Le nickel a une concentration moyenne de $11,25 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $5,12 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les $\text{PM}_{2,5}$ et $6,13 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les $\text{PM}_{2,5-10}$. Cet élément se concentre plus dans les grosses particules avec une proportion de 54,49 % que dans les particules fines d'une proportion de 45,51%.

5.2.6. Cuivre

Le cuivre est un élément mou, ductile et malléable.

La concentration moyenne en cuivre est de $20,56 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $9,62 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines avec un taux de 46,79 % et $10,94 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules grossières avec un taux de 53,21 %. Le cuivre se concentre plus dans les particules grossières que dans les particules fines.

5.2.7. Zinc

Les aérosols renferment en moyenne une concentration en zinc de $171,31 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $93,89 \text{ ng.m}^{-3}$ (avec une proportion de 54,81 %) dans les particules fines et $77,42 \text{ ng.m}^{-3}$ (avec un taux 45,19 %) dans les particules grossières. Ainsi, le zinc se concentre beaucoup plus dans les particules fines de l'atmosphère que dans les particules grossières.

5.2.8. Brome

Le brome se présente sous forme de bromure dans la nature.

Il a une concentration moyenne de $11,39 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $5,08 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les $\text{PM}_{2,5}$ et $6,31 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les $\text{PM}_{2,5-10}$. De cette distribution, le brome se concentre plus dans les grosses particules avec un taux de 55,40 % que dans les particules fines avec une proportion de 44,60 %.

5.2.9. Strontium

La concentration moyenne en strontium est de $11,35 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $4,90 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines et $6,45 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les grosses particules. Le strontium se répartit à une proportion de 43,17 % dans les particules fines et 56,83 % dans les grosses particules. Il se concentre beaucoup plus dans les grosses particules que dans les particules fines.

5.2.10. Plomb

Le plomb est un élément très toxique. Il entraîne un trouble de développement cérébral et une perturbation psychologique chez les enfants. Il a un effet sur le système nerveux et sur les fonctions rénales et respiratoires.

Les aérosols renferment en moyenne une concentration de $31,37 \text{ ng.m}^{-3}$ dont $14,14 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules fines (à un taux de 45,07 %) et de $17,23 \text{ ng.m}^{-3}$ dans les particules grossières (à une proportion de 54,93 %). Ainsi, l'élément plomb se concentre plus dans les particules grossières que dans les particules fines.

La concentration moyenne en plomb ($31,37 \text{ ng.m}^{-3}$) présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy en 2008 est largement inférieure à la concentration de 1800 ng.m^{-3} obtenue en 2000 dans la ville d'Antananarivo [26]. Celle-ci est due à la décision du gouvernement malgache, du 18 décembre 2002, d'autoriser l'importation de l'essence sans plomb [27] et d'interdire l'importation et l'utilisation de l'essence plombée sur le territoire malgache depuis le 1^{er} janvier 2006.

5.3. Carbone noir

Le tableau 5.15. résume les concentrations du carbone noir dans les aérosols prélevés à Andravoahangy en 2008.

Tableau 5.15. Concentrations du carbone noir dans l'air ambiant du site d'Andravoahangy.

Date d'échantillonnage	Concentrations du carbone noir dans les aérosols [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	
	PM_{2,5}	PM_{2,5-10}
Lun 14/04/08	5,25	0,96
Mer 16/04/08	8,42	3,40
Ven 18/04/08	7,55	1,50
Dim 20/04/08	6,81	1,98
Mar 22/04/08	1,42	1,02
Jeu 24/04/08	6,03	2,41
Sam 26/04/08	7,19	2,87
Lun 28/04/08	7,01	5,64
Mer 30/04/08	8,90	1,21
Ven 02/05/08	9,12	2,52
Dim 04/05/08	3,36	0,82
Mar 06/05/08	6,10	1,93
Jeu 08/05/08	4,99	0,78
Sam 10/05/08	6,57	2,59
Ven 16/05/08	6,64	1,56
Sam 24/05/08	3,95	2,91
Dim 01/06/08	4,18	1,49
Lun 09/06/08	8,84	1,48
Mar 17/06/08	4,52	1,32
Mer 25/06/08	7,80	3,80
Ven 04/07/08	6,71	2,38
Jeu 10/07/08	5,19	1,05
Sam 19/07/08	5,27	0,99
Dim 27/07/08	3,14	0,98
Lun 04/08/08	4,24	3,61
Mar 12/08/08	3,26	2,47
Mer 20/08/08	3,85	2,46
Jeu 28/08/08	4,13	2,27

Le calcul des concentrations du carbone noir par la théorie de Cohen montre que les concentrations du carbone noir dans les particules fines sont supérieures à celles dans les particules grossières. La valeur maximale de $9,12 \mu\text{g.m}^{-3}$ correspond à la concentration du carbone noir dans les particules fines prélevées le vendredi 02 mai 2008.

Nous constatons que les concentrations du carbone noir dans les particules fines prélevées presque tous les mercredis ont des valeurs élevées. Cette élévation est due aux embouteillages pendant le jour du marché d'Andravoahangy. Les moteurs à diesels sont parmi l'une des sources des émissions du carbone noir. Ainsi, la variation des concentrations du carbone noir dans les particules fines et les grosses particules est illustrée par la figure 5.14.

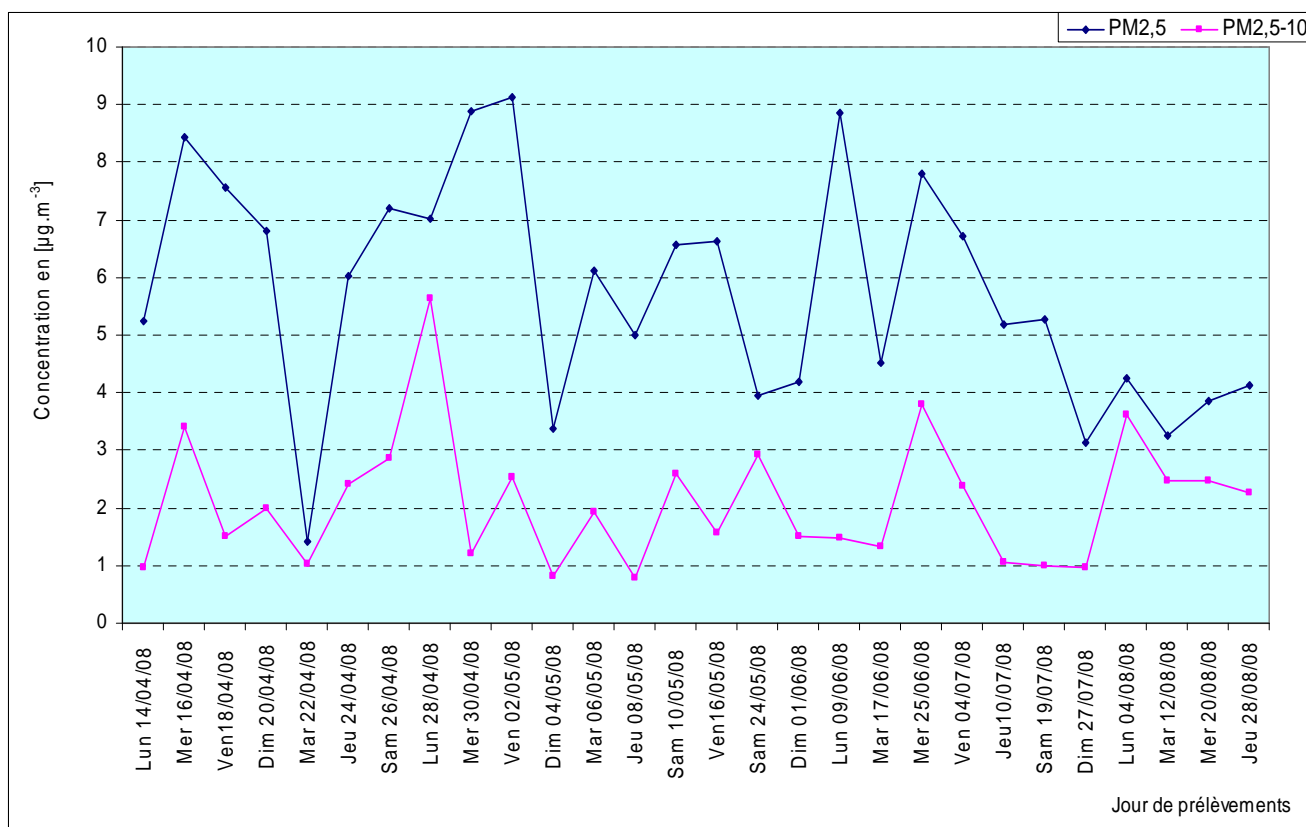


Figure 5.14. Variation de la concentration du carbone noir dans PM_{2,5} et PM_{2,5-10}.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le problème de la pollution de l'air touche les pays développés ainsi que les pays en voie de développement comme Madagascar. La présence des polluants dans les aérosols entraîne des impacts sur la santé et sur l'environnement.

La présente étude consiste à déterminer les concentrations des matières particulaires, des éléments et du carbone noir présents dans les aérosols prélevés à Andravoahangy.

Les résultats montrent que les concentrations des matières particulaires de diamètre aérodynamique compris entre 2,5 μm et 10 μm ($\text{PM}_{2,5-10}$) dans les aérosols sont supérieures à celles des particules de taille inférieure à 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Les pics maxima se présentent les jours du mercredi, du jeudi et du vendredi avec des valeurs respectives de 52,78 $\mu\text{g.m}^{-3}$, 44,52 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 52,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et de 134,43 $\mu\text{g.m}^{-3}$, 103,54 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 130,54 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les particules de dimension inférieure à 10 μm (PM_{10}). Par rapport aux valeurs guides de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS selon la directive 2005 et de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ adoptée par l'OMS et l'UE, respectivement pour les $\text{PM}_{2,5}$ et les PM_{10} , les concentrations susmentionnées dépassent largement ces deux valeurs guides. Par conséquent, le site d'Andravoahangy est pollué par les matières particulaires. Les concentrations élevées en $\text{PM}_{2,5}$ et en PM_{10} sont probablement dues aux turbulences atmosphériques des particules de poussières produite par la circulation de voiture pendant les jours des marchés d'Andravoahangy et de Pochard à Analakely. Les pics minima sont constatés le jour du dimanche avec des valeurs respectives de 16,37 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et de 28,36 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les PM_{10} à cause de l'absence d'embouteillage pendant le jour de "week-end".

Comme la technique de fluorescence X à réflexion totale est capable d'analyser les échantillons d'aérosols de taille particulaire inférieure à 10 μm (PM_{10}), dix (10) éléments tels que le titane (Ti), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le brome (Br), le strontium (Sr) et le plomb (Pb) sont présents. Nous constatons également que les concentrations moyennes des éléments dans les particules grossières ($\text{PM}_{2,5-10}$) sont supérieures à celles dans les particules fines ($\text{PM}_{2,5}$).

Les concentrations du carbone noir dans les particules fines sont supérieures à celles dans les particules grossières. La valeur maximale de 9,12 $\mu\text{g.m}^{-3}$ apparaît le jour du vendredi 02 mai 2008.

De plus, les concentrations élevées du carbone noir dans les particules fines prélevées presque tous les mercredis sont dues aux embouteillages pendant le jour du marché

d'Andravoahangy. Les moteurs à diesels sont parmi l'une des sources des émissions de ce carbone noir.

Pour conclure, Madagascar-INSTN ne cesse toujours d'améliorer la recherche sur la pollution de l'air en déterminant les autres polluants de l'air.

**SUGGESTIONS
ET
RECOMMANDATIONS**

SUGGESTIONS ET RECOMMANDATIONS

Nous voulons faire des suggestions et donner des recommandations afin de diminuer les polluants atmosphériques.

- Renforcer les sensibilisations des autorités locales, le public et les différents secteurs concernant les impacts sanitaires de la pollution de l'air.
- Diminuer les embouteillages par l'installation de toboggans aux carrefours les plus encombrés et par un étalement des heures d'entrées et de sorties des bureaux.
- Utiliser des véhicules moins polluants et plus économiques en carburant.
- Favoriser un transport public de bonne qualité et le moins polluant possible.
- Instituer des pistes cyclables.
- Interdire l'importation de l'essence plombée.
- Renforcer la mise en place de la législation relative à la pollution atmosphérique et son application immédiate.
- Interdire les importations des camions à lourd tonnage et/ou roulant au gasoil afin de diminuer les carbones noirs.
- Faire une politique de réhabilitation des routes.

Nous souhaitons donc que la pollution de l'air nous interpelle tous (scientifiques, décideurs, public) et elle est l'affaire de chacun entre nous.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] CEDRIC, Généralités sur la pollution de l'air et ses effets sur la santé et environnement, Partie I, 28.
- [2] <http://www.air.parif.asso.fr/pages/polluant/surveillance>.
- [3] RAIES F., VAN DINGENEN R., PUTAUD J. P. (2000) *Environment Institute, European commission, I-21020.Ispra (VA), Italy*.
- [4] Office fédéral de l'environnement (2006) Poussières Fines PM₁₀: Questions et réponses concernant les propriétés, les émissions, des immissions, les effets sur la santé et les mesures, 48.
- [5] KUMMER M., (2004) Gestion de la qualité de l'air et de la nuisance acoustique, 14.
- [6] BAKER.R.A. (1963) *Threshold odors of organic chemical. J. Am Water Works Assoc.*, 55: 913.
- [7] VINOT J.P. (2007) Polluant d'origine trafic, 14.
- [8] HOCKING B. (2000) *Hand book of chemical Technology and Pollution control, Department of chemistry, University Victoria, British Colombia Canada*.
- [9] FIERRO M. (2003) *Particulate Matter*, 18.
- [10] Institut National de Recherche et de Sécurité (2007) Noir de carbones, 8.
- [11] <http://www.atmo.npdc.fr/GEN-efs-htm>.
- [12] UNG A. (2003) Cartographie de la pollution atmosphérique en milieu urbain à l'aide de données multi sources. Thèse de Doctorat en sciences, Paris 7-Diderot, 103.

- [13] LACOUR S., Cours de la pollution atmosphérique, Chapitre II, 47.
- [14] ZELLWEGER J. P (2007) L'impact des particules fines sur la santé, 65. Forum ARPEA, Lausanne.
- [15] BOND T. C. (2007). *Testimony for the hearing on black carbon and climate change*, 16. House Committee on Oversight and Government Reform.
- [16] *International Network for Environmental Compliance and Enforcement* (2008) *Jump- Starting Climate Protection: Targets Compliance with Law controlling Black Carbon*.
- [17] ACCORSI J. V. (1999) Impact de la morphologie et de la dispersion du noir de carbone sur la résistance du polyéthylène au vieillissement.
- [18] Ecole des Mines, Saint-Etienne, Méthodes Spectrométriques d'analyse et de caractérisation, 71.
- [19] DARGIE M., ANTONELLA T., VALKOVIE V., MARKOWIEZ A. (1997) *Optimized sample preparation procedures for the analysis of solids materials by total reflection XRF, Siebersdorf. Fresenius J Anal Chem* 357: 589-593.
- [20] HORVATH H. (1993) *Atmospheric light absorption, A review, Atmospheric Environmental*, 27 A, 15941-54.
- [21] HORVATH H. *Experimental calibration for aerosol light absorption measurements using the integrating plate method Summary of the data, Aerosol Science*, 28, 1149 –1161.
- [22] DAVID D. COHEN, GHASSAN TAHA, Ed STELCER, DAVID CARTON, GAIL BOX (2000) *The Measurement and Sources of Fine Particles Elemental Carbon at Several Key Sites in NSW over the Past Eight Years. 15th International Clean Air Conference, Sydney – Australia*.

- [23] MAENHAUT W. (1998) Communication privée, Belgique.
- [24] Organisation Mondiale de la Santé (2005) Etude sur la qualité de l'air ambiant.
- [25] *United States Environmental Protection Agency* (2006) Révision des normes aux Etats-Unis.
- [26] RAKOTONDRAMANANA H.T. (2000) Etude quantitative de la distribution granulométrique des éléments toxiques, indésirables et PM₁₀ dans l'air de la ville d'Antananarivo par la méthode d'analyse par Fluorescence-X à réflexion totale. Thèse de Doctorat de troisième cycle, Faculté des Sciences - Université d'Antananarivo.
- [27] RAKOTONDRAMANANA H.T., RANDRIAMANIVO L.V., RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, RASOLOFONIRINA M. (2003) Application de la fluorescence X à réflexion totale à l'étude des matières particulaires et des métaux lourds de la pollution de l'air dans la ville d'Antananarivo, Madagascar, *Revue Pollution Atmosphérique*, N° 178, Paris - France, 274-282.

ANNEXES

CONCENTRATIONS DES ELEMENTS PRESENTS DANS LES AEROSOLS

Annexe A.1. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les lundis du mois d'avril 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Lun 14/04/08			Lun 28/04/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	56,01 ± 0,56	19,46 ± 0,85	75,47 ± 1,41	21,49 ± 2,35	375,21 ± 0,77	396,70 ± 3,12
Cr	7,80 ± 0,81	6,47 ± 0,76	14,27 ± 1,57	8,41 ± 0,78	25,89 ± 0,36	34,30 ± 1,14
Mn	15,52 ± 0,17	6,01 ± 0,01	21,53 ± 0,18	6,69 ± 2,00	64,03 ± 0,02	70,72 ± 2,02
Fe	844,70 ± 21,07	299,89 ± 12,03	1144,59 ± 33,10	319,65 ± 21,40	3605,14 ± 30,51	3924,79 ± 51,90
Ni	4,77 ± 1,23	3,46 ± 0,50	8,23 ± 1,73	6,53 ± 0,002	8,52 ± 0,53	15,05 ± 0,53
Cu	8,77 ± 0,06	6,20 ± 0,47	14,97 ± 0,53	13,37 ± 0,23	18,10 ± 1,41	31,47 ± 1,64
Zn	52,23 ± 0,42	50,60 ± 0,77	102,83 ± 1,19	91,86 ± 0,14	135,62 ± 2,09	227,48 ± 2,23
Br	3,57 ± 1,16	4,63 ± 0,30	8,20 ± 1,46	4,89 ± 0,57	9,38 ± 0,42	14,27 ± 0,98
Sr	4,04 ± 0,49	3,03 ± 0,04	7,07 ± 0,52	3,58 ± 0,78	16,03 ± 0,92	19,61 ± 1,70
Pb	10,38 ± 0,46	4,36 ± 1,05	14,74 ± 1,51	7,76 ± 1,58	54,28 ± 2,50	62,04 ± 4,09

Annexe A.2. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les lundis des mois de juin et d'août 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Lun 09/06/08			Lun 04/08/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	96,87 ± 0,73	86,05 ± 1,80	182,92 ± 2,53	26,87 ± 0,08	198,35 ± 0,50	225,22 ± 0,58
Cr	7,60 ± 0,60	12,24 ± 0,19	19,84 ± 0,79	8,02 ± 0,35	10,45 ± 0,83	18,47 ± 1,18
Mn	13,95 ± 0,29	17,22 ± 0,07	31,17 ± 0,36	9,05 ± 1,06	28,64 ± 0,48	37,69 ± 1,53
Fe	582,79 ± 0,85	824,28 ± 10,26	1407,07 ± 11,10	361,59 ± 12,58	1299,23 ± 0,26	1660,82 ± 12,84
Ni	5,71 ± 0,65	5,80 ± 0,48	11,51 ± 1,13	4,89 ± 0,45	6,98 ± 1,41	11,87 ± 1,86
Cu	10,72 ± 0,13	13,25 ± 0,10	23,97 ± 0,23	11,71 ± 0,68	15,15 ± 0,22	26,86 ± 0,90
Zn	112,53 ± 1,34	90,03 ± 0,47	202,56 ± 1,80	85,39 ± 0,54	62,59 ± 0,75	147,98 ± 1,29
Br	4,76 ± 0,31	6,62 ± 0,29	11,38 ± 0,61	4,32 ± 0,34	7,49 ± 0,08	11,81 ± 0,42
Sr	8,73 ± 2,29	7,89 ± 0,91	16,62 ± 3,20	3,70 ± 0,18	10,57 ± 2,28	14,27 ± 2,45
Pb	20,79 ± 0,86	18,62 ± 1,54	39,41 ± 2,40	7,12 ± 0,13	25,89 ± 2,79	33,01 ± 2,91

Annexe A.3. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mardis des mois d'avril et de mai 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Mar 22/04/08			Mar 06/05/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$27,25 \pm 0,98$	$64,48 \pm 0,95$	$91,73 \pm 1,93$	$24,91 \pm 0,90$	$98,42 \pm 4,89$	$123,33 \pm 5,79$
Cr	$6,85 \pm 0,03$	$6,18 \pm 0,84$	$13,03 \pm 0,87$	$11,29 \pm 1,15$	$9,03 \pm 0,22$	$20,32 \pm 1,37$
Mn	$5,83 \pm 0,20$	$15,70 \pm 0,54$	$21,53 \pm 0,74$	$7,82 \pm 0,92$	$24,61 \pm 0,32$	$32,43 \pm 1,24$
Fe	$306,49 \pm 5,54$	$822,95 \pm 10,72$	$1129,44 \pm 16,26$	$334,68 \pm 16,57$	$1026,79 \pm 16,39$	$1361,47 \pm 32,96$
Ni	$3,04 \pm 0,08$	$3,71 \pm 0,31$	$6,75 \pm 0,39$	$4,96 \pm 0,54$	$5,58 \pm 0,22$	$10,54 \pm 0,76$
Cu	$5,71 \pm 0,60$	$7,27 \pm 0,03$	$12,98 \pm 0,63$	$16,59 \pm 1,10$	$8,92 \pm 0,74$	$25,51 \pm 1,84$
Zn	$42,48 \pm 1,37$	$61,85 \pm 0,77$	$104,33 \pm 2,14$	$89,78 \pm 0,89$	$159,40 \pm 0,34$	$249,18 \pm 1,23$
Br	$3,93 \pm 0,14$	$4,58 \pm 0,18$	$8,51 \pm 0,32$	$7,29 \pm 0,16$	$6,90 \pm 0,80$	$14,19 \pm 0,96$
Sr	$3,52 \pm 0,62$	$4,65 \pm 1,31$	$8,17 \pm 1,93$	$3,78 \pm 1,13$	$6,42 \pm 0,22$	$10,20 \pm 1,35$
Pb	$5,26 \pm 1,48$	$13,32 \pm 0,28$	$18,58 \pm 1,76$	$11,58 \pm 0,50$	$16,86 \pm 0,12$	$28,44 \pm 0,62$

Annexe A.4. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mardis des mois de juin et d'août 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Mar 17/06/08			Mar 12/08/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$12,23 \pm 1,91$	$30,23 \pm 1,45$	$42,46 \pm 3,36$	$14,24 \pm 2,32$	$148,06 \pm 1,50$	$162,30 \pm 3,82$
Cr	$6,16 \pm 0,56$	$7,21 \pm 0,09$	$13,37 \pm 0,65$	$6,37 \pm 1,00$	$8,03 \pm 0,64$	$14,40 \pm 1,64$
Mn	$4,92 \pm 0,71$	$10,25 \pm 0,38$	$15,17 \pm 1,09$	$6,03 \pm 0,88$	$25,51 \pm 1,40$	$31,55 \pm 2,28$
Fe	$160,45 \pm 3,17$	$433,47 \pm 3,32$	$593,93 \pm 6,49$	$193,82 \pm 10,96$	$1299,40 \pm 0,73$	$1493,22 \pm 11,69$
Ni	$3,75 \pm 0,44$	$4,14 \pm 0,80$	$7,89 \pm 1,24$	$3,43 \pm 0,19$	$5,16 \pm 0,17$	$8,60 \pm 0,36$
Cu	$7,23 \pm 0,18$	$7,84 \pm 0,65$	$15,07 \pm 0,83$	$5,84 \pm 0,12$	$10,62 \pm 0,22$	$16,46 \pm 0,34$
Zn	$78,47 \pm 1,30$	$51,49 \pm 0,89$	$129,96 \pm 2,19$	$59,21 \pm 0,02$	$67,20 \pm 1,67$	$126,41 \pm 1,69$
Br	$3,12 \pm 0,26$	$3,97 \pm 1,23$	$7,08 \pm 1,49$	$4,64 \pm 0,42$	$5,80 \pm 0,09$	$10,44 \pm 0,51$
Sr	$4,05 \pm 0,21$	$5,04 \pm 1,44$	$9,10 \pm 1,65$	$3,83 \pm 0,14$	$8,49 \pm 0,89$	$12,32 \pm 1,03$
Pb	$8,57 \pm 0,51$	$8,42 \pm 0,56$	$16,99 \pm 1,07$	$7,86 \pm 0,46$	$26,34 \pm 2,04$	$34,20 \pm 2,50$

Annexe A.5. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mercredis du mois d'avril 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Mer 16/04/08			Mer 30/04/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$17,11 \pm 1,11$	$227,07 \pm 7,15$	$244,18 \pm 8,26$	$36,21 \pm 0,29$	$57,93 \pm 3,02$	$94,14 \pm 3,31$
Cr	$9,05 \pm 0,94$	$13,18 \pm 0,62$	$22,23 \pm 1,56$	$6,85 \pm 0,44$	$8,56 \pm 1,25$	$15,41 \pm 1,69$
Mn	$4,15 \pm 0,08$	$50,69 \pm 1,17$	$54,84 \pm 1,25$	$10,11 \pm 0,82$	$11,57 \pm 0,07$	$21,68 \pm 0,89$
Fe	$222,03 \pm 11,00$	$2599,83 \pm 21,99$	$2821,86 \pm 32,99$	$432,36 \pm 3,32$	$553,29 \pm 5,93$	$985,65 \pm 9,25$
Ni	$3,86 \pm 0,12$	$7,48 \pm 0,13$	$11,34 \pm 0,24$	$4,69 \pm 0,29$	$5,07 \pm 0,01$	$9,76 \pm 0,30$
Cu	$8,59 \pm 0,16$	$22,98 \pm 1,60$	$31,57 \pm 1,76$	$7,19 \pm 0,44$	$8,05 \pm 0,53$	$15,24 \pm 0,97$
Zn	$55,57 \pm 0,21$	$106,35 \pm 0,16$	$161,92 \pm 0,37$	$74,55 \pm 0,23$	$61,08 \pm 0,94$	$135,63 \pm 1,17$
Br	$6,24 \pm 0,49$	$8,15 \pm 0,02$	$14,39 \pm 0,51$	$4,48 \pm 0,43$	$6,99 \pm 0,21$	$11,47 \pm 0,64$
Sr	$4,60 \pm 1,32$	$10,82 \pm 0,68$	$15,42 \pm 2,00$	$4,32 \pm 0,95$	$4,56 \pm 1,10$	$8,88 \pm 2,05$
Pb	$5,31 \pm 0,80$	$44,76 \pm 2,48$	$50,07 \pm 3,28$	$14,69 \pm 0,07$	$10,42 \pm 1,14$	$25,11 \pm 1,21$

Annexe A.6. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les mercredis des mois de juin et d'août 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Mer 25/06/08			Mer 20/08/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$21,68 \pm 0,99$	$309,78 \pm 1,32$	$331,46 \pm 2,31$	$17,88 \pm 0,81$	$132,10 \pm 3,25$	$149,98 \pm 4,06$
Cr	$9,25 \pm 0,43$	$12,71 \pm 0,05$	$21,96 \pm 0,48$	$7,15 \pm 0,63$	$9,04 \pm 2,13$	$16,19 \pm 2,76$
Mn	$6,74 \pm 0,49$	$34,37 \pm 0,78$	$41,11 \pm 1,27$	$6,89 \pm 0,04$	$23,44 \pm 0,06$	$30,33 \pm 0,10$
Fe	$304,89 \pm 0,17$	$1519,76 \pm 24,73$	$1824,65 \pm 24,90$	$277,77 \pm 10,00$	$1061,12 \pm 3,89$	$1338,89 \pm 13,89$
Ni	$9,31 \pm 0,32$	$7,17 \pm 0,81$	$16,48 \pm 1,13$	$3,47 \pm 0,25$	$5,05 \pm 0,25$	$8,52 \pm 0,50$
Cu	$11,31 \pm 0,60$	$16,83 \pm 0,55$	$28,14 \pm 1,15$	$6,66 \pm 0,83$	$11,44 \pm 0,44$	$18,10 \pm 1,27$
Zn	$94,43 \pm 0,46$	$136,64 \pm 3,58$	$231,07 \pm 4,04$	$47,82 \pm 1,61$	$65,32 \pm 0,73$	$113,14 \pm 2,34$
Br	$5,04 \pm 0,53$	$9,13 \pm 0,74$	$14,17 \pm 1,27$	$5,08 \pm 0,47$	$5,74 \pm 1,06$	$10,82 \pm 1,53$
Sr	$5,76 \pm 0,59$	$12,78 \pm 0,04$	$18,54 \pm 0,63$	$4,75 \pm 0,68$	$9,36 \pm 1,02$	$14,11 \pm 1,70$
Pb	$8,44 \pm 1,73$	$25,20 \pm 2,11$	$33,64 \pm 3,84$	$11,59 \pm 0,82$	$21,83 \pm 1,44$	$33,42 \pm 2,26$

Annexe A.7. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les jeudis des mois d'avril et de mai 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Jeu 24/04/08			Jeu 08/05/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	84,42 ± 3,33	93,12 ± 4,09	177,54 ± 7,42	17,54 ± 0,07	20,36 ± 0,98	37,90 ± 1,05
Cr	8,60 ± 1,77	9,15 ± 0,82	17,75 ± 2,59	7,20 ± 1,65	6,46 ± 1,95	13,66 ± 3,60
Mn	25,60 ± 1,57	27,07 ± 0,38	52,67 ± 1,95	4,21 ± 0,45	6,36 ± 0,07	10,57 ± 0,52
Fe	1206,93 ± 18,87	1373,86 ± 1,77	2580,79 ± 20,64	251,35 ± 11,35	224,65 ± 1,46	476,00 ± 12,81
Ni	6,13 ± 0,44	5,02 ± 0,57	11,15 ± 1,01	4,85 ± 1,03	3,55 ± 0,09	8,40 ± 1,12
Cu	10,49 ± 0,52	12,39 ± 0,20	22,88 ± 0,72	8,00 ± 1,00	7,77 ± 0,05	15,77 ± 1,05
Zn	105,18 ± 1,13	95,30 ± 3,36	200,48 ± 4,49	23,18 ± 0,88	52,24 ± 1,06	75,42 ± 1,94
Br	5,81 ± 1,03	5,19 ± 0,23	11,00 ± 1,26	4,21 ± 0,44	5,55 ± 0,23	9,76 ± 0,67
Sr	5,38 ± 0,18	6,32 ± 0,10	11,70 ± 0,28	4,36 ± 0,40	3,20 ± 0,19	7,56 ± 0,59
Pb	26,15 ± 0,93	13,90 ± 0,88	40,05 ± 1,81	4,91 ± 0,96	4,51 ± 0,63	9,42 ± 1,59

Annexe A.8. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les jeudis des mois de juillet et d'août 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Jeu 10/07/08			Jeu 28/08/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	41,12 ± 3,82	44,43 ± 1,44	85,55 ± 5,26	35,71 ± 1,36	66,25 ± 1,62	101,96 ± 2,98
Cr	7,01 ± 0,37	8,69 ± 0,84	15,70 ± 1,21	5,61 ± 1,52	8,44 ± 1,62	14,05 ± 3,14
Mn	12,21 ± 0,42	13,41 ± 1,03	25,62 ± 1,45	9,73 ± 0,19	19,53 ± 1,42	29,26 ± 1,61
Fe	512,12 ± 2,96	599,70 ± 3,51	1111,82 ± 6,47	421,28 ± 12,91	950,68 ± 6,19	1371,96 ± 19,10
Ni	3,99 ± 0,49	19,55 ± 0,24	23,54 ± 0,73	3,78 ± 0,12	4,60 ± 0,91	8,38 ± 1,03
Cu	9,42 ± 0,89	9,60 ± 0,52	19,02 ± 1,41	6,94 ± 0,66	8,33 ± 0,54	15,27 ± 1,20
Zn	207,05 ± 0,70	68,88 ± 0,37	275,93 ± 1,07	67,83 ± 0,29	61,94 ± 0,12	129,77 ± 0,41
Br	5,19 ± 0,01	5,73 ± 0,52	10,92 ± 0,53	5,22 ± 0,13	4,90 ± 0,09	10,12 ± 0,22
Sr	5,27 ± 0,12	5,05 ± 0,27	10,32 ± 0,39	4,11 ± 0,17	6,70 ± 0,25	10,81 ± 0,42
Pb	26,62 ± 0,41	8,65 ± 0,40	35,27 ± 0,81	9,06 ± 0,90	18,38 ± 0,68	27,44 ± 1,58

Annexe A.9. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les vendredis des mois d'avril et de mai 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Ven 18/04/08			Ven 02/05/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$161,68 \pm 7,82$	$46,24 \pm 3,17$	$207,92 \pm 10,99$	$48,06 \pm 0,75$	$51,70 \pm 0,40$	$99,76 \pm 1,15$
Cr	$11,97 \pm 0,22$	$6,95 \pm 0,50$	$18,92 \pm 0,72$	$15,66 \pm 1,66$	$8,76 \pm 0,05$	$24,42 \pm 1,71$
Mn	$22,61 \pm 0,79$	$11,34 \pm 0,60$	$33,95 \pm 1,39$	$13,94 \pm 0,10$	$12,77 \pm 0,76$	$26,71 \pm 0,86$
Fe	$1107,11 \pm 11,40$	$635,80 \pm 1,69$	$1742,91 \pm 13,09$	$612,47 \pm 4,04$	$606,21 \pm 1,19$	$1218,68 \pm 5,23$
Ni	$5,89 \pm 1,68$	$4,10 \pm 0,92$	$9,99 \pm 2,60$	$6,20 \pm 0,27$	$5,13 \pm 1,00$	$11,33 \pm 1,27$
Cu	$8,26 \pm 0,56$	$22,81 \pm 0,03$	$31,07 \pm 0,59$	$10,75 \pm 0,08$	$9,22 \pm 0,003$	$19,97 \pm 0,08$
Zn	$45,47 \pm 0,12$	$45,77 \pm 0,27$	$91,24 \pm 0,39$	$83,06 \pm 0,27$	$42,45 \pm 1,55$	$125,51 \pm 1,82$
Br	$7,17 \pm 1,25$	$6,57 \pm 0,69$	$13,74 \pm 1,94$	$4,76 \pm 0,20$	$7,04 \pm 0,003$	$11,80 \pm 0,20$
Sr	$7,31 \pm 0,33$	$4,24 \pm 0,10$	$11,55 \pm 0,43$	$5,84 \pm 0,29$	$5,70 \pm 0,003$	$11,54 \pm 0,29$
Pb	$27,55 \pm 0,99$	$13,20 \pm 0,49$	$40,75 \pm 1,48$	$17,69 \pm 2,08$	$8,92 \pm 1,57$	$26,61 \pm 3,65$

Annexe A.10. Concentrations des éléments présents dans $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$ et PM_{10} prélevés les vendredis des mois de mai et de juillet 2008.

Eléments	Concentrations en $[ng.m^{-3}]$					
	Ven 16/05/08			Ven 04/07/08		
	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}	$PM_{2,5}$	$PM_{2,5-10}$	PM_{10}
Ti	$39,26 \pm 0,74$	$50,88 \pm 3,49$	$90,14 \pm 4,23$	$48,79 \pm 1,15$	$50,03 \pm 2,94$	$98,82 \pm 4,09$
Cr	$7,32 \pm 0,03$	$6,58 \pm 0,07$	$13,90 \pm 0,10$	$10,99 \pm 0,29$	$20,03 \pm 1,54$	$31,02 \pm 1,83$
Mn	$12,85 \pm 0,93$	$10,87 \pm 1,07$	$23,72 \pm 2,00$	$13,27 \pm 0,94$	$12,01 \pm 0,17$	$25,28 \pm 1,11$
Fe	$462,14 \pm 8,59$	$534,13 \pm 6,14$	$996,27 \pm 14,73$	$601,66 \pm 3,24$	$622,27 \pm 12,20$	$1223,93 \pm 15,44$
Ni	$4,47 \pm 1,02$	$3,92 \pm 0,04$	$8,39 \pm 1,06$	$6,06 \pm 0,68$	$5,17 \pm 0,05$	$11,23 \pm 0,73$
Cu	$19,81 \pm 1,64$	$8,22 \pm 0,28$	$28,03 \pm 1,92$	$18,05 \pm 1,48$	$9,90 \pm 0,78$	$27,95 \pm 2,26$
Zn	$132,82 \pm 0,39$	$67,76 \pm 1,64$	$200,58 \pm 2,03$	$97,16 \pm 0,54$	$32,13 \pm 1,53$	$129,29 \pm 2,07$
Br	$5,50 \pm 0,27$	$9,57 \pm 1,08$	$15,07 \pm 1,35$	$4,29 \pm 0,01$	$7,71 \pm 0,46$	$12,00 \pm 0,47$
Sr	$3,93 \pm 1,27$	$4,28 \pm 0,82$	$8,21 \pm 2,09$	$6,18 \pm 0,28$	$5,18 \pm 0,85$	$11,36 \pm 1,13$
Pb	$18,68 \pm 0,81$	$11,08 \pm 0,93$	$29,76 \pm 1,74$	$15,89 \pm 1,86$	$11,87 \pm 1,39$	$27,76 \pm 3,25$

Annexe A.11. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les samedis des mois d'avril et de mai 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Sam 26/04/08			Sam 10/05/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	38,46 ± 0,12	63,07 ± 1,87	101,53 ± 1,99	13,78 ± 1,44	64,97 ± 2,36	78,75 ± 3,80
Cr	6,95 ± 1,18	6,95 ± 0,13	13,90 ± 1,31	8,65 ± 1,67	9,20 ± 1,34	17,85 ± 3,01
Mn	10,22 ± 0,13	13,25 ± 0,04	23,47 ± 0,17	5,14 ± 1,33	50,16 ± 1,72	55,30 ± 3,05
Fe	497,52 ± 7,00	686,24 ± 6,66	1183,76 ± 13,66	193,12 ± 5,05	883,67 ± 27,87	1076,79 ± 32,92
Ni	4,66 ± 0,26	3,79 ± 0,55	8,45 ± 0,81	3,61 ± 0,09	4,92 ± 0,07	8,53 ± 0,16
Cu	6,87 ± 0,85	7,82 ± 0,79	14,69 ± 1,64	6,77 ± 0,22	8,86 ± 1,34	15,63 ± 1,56
Zn	92,10 ± 0,56	52,53 ± 1,84	144,63 ± 2,40	115,72 ± 0,56	193,41 ± 1,86	309,13 ± 2,42
Br	4,91 ± 0,10	5,24 ± 0,01	10,15 ± 0,11	5,26 ± 0,07	7,16 ± 0,47	12,42 ± 0,54
Sr	3,80 ± 0,43	5,98 ± 0,44	9,78 ± 0,87	3,74 ± 0,66	5,75 ± 1,53	9,49 ± 2,19
Pb	15,37 ± 1,31	12,64 ± 0,002	28,01 ± 1,31	17,50 ± 0,24	39,35 ± 2,12	56,85 ± 2,36

Annexe A.12. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les samedis des mois de mai et de juillet 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Sam 24/05/08			Sam 19/07/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	173,06 ± 2,07	9,29 ± 1,04	182,35 ± 3,11	35,19 ± 0,15	40,67 ± 2,50	75,86 ± 2,65
Cr	8,45 ± 2,18	5,77 ± 1,34	14,22 ± 3,52	9,23 ± 0,33	6,75 ± 0,04	15,98 ± 0,37
Mn	31,99 ± 1,16	3,04 ± 0,32	35,03 ± 1,48	10,19 ± 0,06	10,19 ± 0,63	20,38 ± 0,69
Fe	1242,18 ± 2,83	146,00 ± 3,26	1388,18 ± 6,09	391,97 ± 1,13	574,84 ± 13,59	966,81 ± 14,72
Ni	4,78 ± 1,36	10,42 ± 0,10	15,20 ± 1,46	5,85 ± 0,26	4,20 ± 0,02	10,05 ± 0,28
Cu	10,81 ± 1,28	6,52 ± 0,78	17,33 ± 2,06	9,24 ± 0,32	9,35 ± 0,25	18,59 ± 0,57
Zn	294,82 ± 0,32	36,04 ± 1,13	330,86 ± 1,45	95,84 ± 0,28	44,27 ± 0,29	140,11 ± 0,57
Br	5,32 ± 0,38	3,31 ± 0,25	8,63 ± 0,63	6,11 ± 0,001	6,85 ± 0,29	12,96 ± 0,29
Sr	11,03 ± 0,95	3,14 ± 0,91	14,17 ± 1,86	4,14 ± 0,14	5,78 ± 0,39	9,92 ± 0,53
Pb	30,96 ± 1,71	3,76 ± 1,18	34,72 ± 2,89	11,54 ± 1,85	11,03 ± 0,98	22,57 ± 2,83

Annexe A.13. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les dimanches des mois d'avril et de mai 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Dim 20/04/08			Dim 04/05/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	31,55 ± 0,66	48,89 ± 1,18	80,44 ± 1,84	17,82 ± 0,66	21,48 ± 1,76	39,30 ± 2,42
Cr	9,49 ± 0,82	9,43 ± 2,70	18,92 ± 3,52	7,30 ± 1,10	6,13 ± 0,56	13,43 ± 1,66
Mn	13,31 ± 1,37	14,31 ± 0,04	27,62 ± 1,41	5,72 ± 0,13	5,80 ± 0,69	11,52 ± 0,82
Fe	456,91 ± 4,75	684,99 ± 8,66	1141,90 ± 13,41	239,15 ± 15,78	267,38 ± 3,10	506,53 ± 18,88
Ni	4,73 ± 0,54	5,10 ± 0,48	9,83 ± 1,02	4,10 ± 0,07	3,41 ± 0,53	7,51 ± 0,60
Cu	9,12 ± 1,05	7,59 ± 0,29	16,71 ± 1,34	6,93 ± 0,04	7,43 ± 0,49	14,36 ± 0,53
Zn	59,95 ± 0,02	61,21 ± 0,60	121,16 ± 0,62	58,03 ± 1,96	51,52 ± 0,60	109,55 ± 2,56
Br	5,06 ± 0,003	7,13 ± 0,67	12,19 ± 0,67	4,29 ± 0,26	4,82 ± 0,04	9,11 ± 0,30
Sr	5,07 ± 0,86	4,76 ± 1,48	9,83 ± 2,34	4,63 ± 1,08	3,48 ± 0,08	8,11 ± 1,16
Pb	9,68 ± 0,32	11,80 ± 0,10	21,48 ± 0,42	10,78 ± 0,40	4,37 ± 0,002	15,15 ± 0,41

Annexe A.14. Concentrations des éléments présents dans PM_{2,5}, PM_{2,5-10} et PM₁₀ prélevés les dimanches des mois de juin et de juillet 2008.

Eléments	Concentrations en [ng.m ⁻³]					
	Dim 01/06/08			Dim 27/07/08		
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM ₁₀
Ti	15,00 ± 0,58	77,18 ± 1,86	92,18 ± 2,44	8,02 ± 0,34	40,73 ± 0,35	48,75 ± 0,69
Cr	10,97 ± 0,48	16,24 ± 0,32	27,21 ± 0,80	6,51 ± 0,29	7,06 ± 0,32	13,57 ± 0,61
Mn	6,35 ± 0,48	21,29 ± 0,38	27,64 ± 0,86	3,05 ± 0,02	12,60 ± 0,37	15,65 ± 0,39
Fe	271,08 ± 4,50	1027,29 ± 10,20	1298,37 ± 14,70	89,43 ± 4,62	567,55 ± 11,42	656,98 ± 16,04
Ni	9,75 ± 0,44	15,86 ± 0,12	25,61 ± 0,56	6,03 ± 0,48	4,82 ± 0,28	10,85 ± 0,76
Cu	9,64 ± 0,49	14,96 ± 0,59	24,60 ± 1,08	4,62 ± 0,51	9,00 ± 0,89	13,62 ± 1,40
Zn	225,25 ± 1,41	162,95 ± 2,65	388,20 ± 4,06	41,23 ± 0,39	51,06 ± 1,30	92,29 ± 1,69
Br	7,59 ± 0,22	4,07 ± 0,60	11,66 ± 0,82	4,21 ± 0,85	6,38 ± 0,12	10,59 ± 0,97
Sr	4,88 ± 0,10	6,07 ± 0,12	10,95 ± 0,22	2,93 ± 0,52	5,39 ± 0,70	8,32 ± 1,22
Pb	31,93 ± 0,70	28,41 ± 1,81	60,34 ± 2,51	2,19 ± 0,11	10,17 ± 0,16	12,36 ± 0,27

Annexe B.1. Normes sur la qualité de l'air ambiant adoptées par l'OMS selon la directive 2005.

Polluants	Valeurs guides	Durée de l'exposition
	[$\mu\text{g.m}^{-3}$]	
PM _{2,5}	25	24 h
PM ₁₀	50	24 h

Annexe B.2. Normes adoptées par l'US EPA sur la nécessité de révision des normes aux Etats-Unis en décembre 2006.

Polluants	Valeurs guides	Durée de l'exposition
	[$\mu\text{g.m}^{-3}$]	
PM _{2,5}	35	24 h
PM ₁₀	50	24 h

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES MATIERES PARTICULAIRES, LES ELEMENTS ET LE CARBONE NOIR DANS LES AEROSOLS PRELEVES A ANDRAVOAHANGY-ANTANANARIVO.

Résumé

Ce travail est effectué à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar-INSTN) dans le cadre du projet RAF/4/019 organisé par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique. L'objectif de ce travail est d'étudier le niveau de la pollution de l'air en termes des matières particulaires, des éléments et du carbone noir dans le quartier d'Andravoahangy-Antananarivo et de transmettre les résultats obtenus aux autorités compétentes afin qu'elles puissent prendre des décisions en vue de diminuer les impacts de la pollution de l'air sur la population. La chaîne d'analyse par fluorescence X à réflexion totale est utilisée pour les analyses qualitative et quantitative des éléments contenus dans les aérosols et le réflectomètre M43D pour la détermination des concentrations du carbone noir. Les résultats montrent que les concentrations moyennes des matières particulaires $PM_{2,5-10}$ sont supérieures à celles de $PM_{2,5}$. Les concentrations moyennes des PM_{10} dans les aérosols dépassent la valeur guide de $50 \mu g.m^{-3}$ adoptée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne et celles de $PM_{2,5}$ dépassent les valeurs guides de l'OMS ($25 \mu g.m^{-3}$) selon la directive 2005 et de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement ($35 \mu g.m^{-3}$). Les éléments présents dans les aérosols sont Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr et Pb. Les concentrations moyennes de ces éléments sont également supérieures dans les particules grossières que dans les particules fines. Les concentrations du carbone noir ont des valeurs élevées dans les particules fines. Sa valeur maximale est de $9,12 \mu g.m^{-3}$.

Mots clés : Pollution, aérosol, fluorescence X à réflexion totale, élément, matière particulaire, carbone noir.

Abstract

The present work was performed at the "Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (Madagascar-INSTN)" in the framework of RAF/4/019 project organized by the International Atomic Energy Agency. The main objective of this work is to study the level of air pollution in terms of particulate matters, elements and black carbon in the site of Andravoahangy-Antananarivo and to transmit the results obtained to the competent authorities so that they can make decisions to reduce the impacts of air pollution on the population. The total reflection X-ray fluorescence spectrometer is used for qualitative and quantitative analyses of the elements contained in the aerosols and the reflectometer M43D for the determination of the black carbon concentrations. The results showed that the average concentrations of the particulate matters $PM_{2,5-10}$ are higher than those of $PM_{2,5}$. The average concentrations of PM_{10} in the aerosols are exceeding the World Health Organisation (WHO) and European Union guidelines, set at $50 \mu g.m^{-3}$ and those of $PM_{2,5}$ are higher than the 2005 WHO ($25 \mu g.m^{-3}$) and the United States Environmental Protection Agency ($35 \mu g.m^{-3}$) guidelines. The identified elements in the aerosols are Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr and Pb. The average concentrations of these elements are also higher in the coarse particles than in the fine particles. The concentrations of black carbon are higher in the fine particles, with a maximum value of $9.12 \mu g.m^{-3}$.

Keywords: Pollution, total reflection X-ray fluorescence, element, particulate matter, black carbon.

Encadreurs :

Professeur RANDRIANARIVONY Edmond
Docteur RASOAZANANY Elise Octavie

Impétrant :

HARINOELY Manovantsoatsiferana
Tél. : 032 44 288 44 / 034 20 288 44
E-mail : hmtsiferana@gmail.com
Lot II F 33 Près INJ Andraisoro
101 Antananarivo - Madagascar