Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO3, HCl)

Anne Leopold

▶ **To cite this version:**

Anne Leopold. Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO3, HCl). Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1995. Français. NNT : . tel-00766696

HAL Id: tel-00766696

https://theses.hal.science/tel-00766696

Submitted on 18 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 95/GRE1/0032/D
(double)

TS 95/ GREI /0032
DOUBLE 58e

B.U.S. GRENOBLE
D 052 0714860

THESE PRESENTEE PAR

Anne LEOPOLD

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(ARRETES MINISTERIELS DU 5 JUILLET 1984 ET DU 30 MARS 1992)

SPECIALITE: CHIMIE

CONTRIBUTION À L'ETUDE DE LA FONCTION DE TRANSFERT AIR-NEIGE POUR LES GAZ ACIDES (ACIDES ORGANIQUES, HNO_3, HCl).

Date de soutenance: le 9 Mars 1995

Composition du Jury:

MM.	Guy Perrier	Président
	Robert Delmas	Rapporteur
Mme	Hélène Cachier	Rapporteur
Mme	Sylvie Cautenet	
M.	Michel Legrand	

THESE PREPAREE AU SEIN DU LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT (CNRS).

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

Résumé

Les acides organiques (principalement l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH)) jouent un rôle clef dans la chimie de la troposphère. L'archivage glaciaire représente un moyen privilégié pour obtenir des informations permettant une meilleure compréhension globale du cycle de ces acides carboxyliques. Cependant, la méconnaissance des mécanismes d'incorporation de ces gaz dans la précipitation limite encore l'interprétation de ces archives en terme de variabilité de l'atmosphère passée.

Cette étude a montré qu'il était possible d'utiliser la technique de la chambre à nébuliser pour collecter HCOOH et CH_3COOH présents à l'état de traces gazeuses dans l'atmosphère des régions de bruit de fond. Cette technique de prélèvement a été utilisé dans deux campagnes de terrain, l'une réalisé à Sönnblick (3106 mètres d'altitude) en Autriche au printemps 1993 , l'autre en été au Groenland.

L'étude des équilibres entre la phase gazeuse et l'eau en surfusion à Sönnblick (en particulier pour HCOOH) a montré que l'application de la loi de Henry dans les problèmes de chimie atmosphérique pouvait conduire à des erreurs.

Les collectes atmosphériques réalisées au Groenland révèlent que les acides formique et acétique sont les gaz acides majoritaires dans la troposphère de Summit, les concentrations mesurées pour ces deux composés remettant en question les résultats de la seule étude antérieure disponible pour cette région. Notre étude montre également que le mode d'incorporation des acides faibles (HCOOH, CH_3COOH) dans les cristaux de neige est différent de celui des acides forts (HCl, HNO_3). Une première approche quantitative des différents processus suggère que dans le cas des acides organiques, le givrage des cristaux est susceptible d'expliquer les teneurs mesurées dans la neige fraîche. En revanche, c'est par un processus de co-condensation que l'acide chlorhydrique semble s'incorporer majoritairement dans le cristal de glace. Enfin, la diffusion de l'acide nitrique paraît suffisamment rapide pour permettre à ce composé d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'air et la neige.

Cette étude a contribué à une meilleure connaissance de la fonction de transfert "air-neige" pour les gaz acides.

CNRS REPRO

Grenoble, mai 1995

Impression réalisée sur Rank Xerox 5090, au Service Reprographie du CNRS.

TS 95/GREI /0032
DOUBLE

THESE PRESENTEE PAR

Anne LEOPOLD

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(ARRETES MINISTERIELS DU 5 JUILLET 1984 ET DU 30 MARS 1992)

SPECIALITE: CHIMIE

CONTRIBUTION À L'ETUDE DE LA FONCTION DE TRANSFERT AIR-NEIGE POUR LES GAZ ACIDES (ACIDES ORGANIQUES, HNO_3, HCl).

Date de soutenance: le 9 Mars 1995

Composition du Jury:

MM.	Guy Perrier	Président
	Robert Delmas	Rapporteur
Mme	Hélène Cachier	Rapporteur
Mme	Sylvie Cautenet	
M.	Michel Legrand	

THESE PREPAREE AU SEIN DU LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT (CNRS).

10.138000
BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les acides organiques (formique (HCOOH) et acétique (CH_3COOH)) jouent un rôle clef dans la chimie de la troposphère. En effet, ils contribuent de manière significative à l'acidité des précipitations, en particulier dans les régions du globe éloignées de toutes activités humaines (régions dites de "bruit de fond"). Les émissions directes ainsi que l'oxydation atmosphérique de différents hydrocarbures émis par des processus biologiques à la fois marins et continentaux, apparaissent actuellement comme les principales sources naturelles de ces acides carboxyliques dans l'atmosphère. Les acides organiques apparaissent donc, en partie, comme produits de fin de chaîne de conversion des photooxydants organiques, qui eux mêmes jouent un rôle important pour le bilan de l'ozone troposphérique et la capacité oxydante de l'atmosphère. Cependant, la contribution relative des différents processus de productions et d'émissions reste encore mal connue à l'échelle globale. Cette absence de vue globale a stimulé les recherches sur les acides carboxyliques dans les régions de bruit de fond, y compris aux hautes latitudes (Talbot et al., 1992) et en atmosphère marine (Schultz Tokos, 1989). L'étude de la chimie des précipitations dans les régions de bruit de fond permet d'obtenir des informations complémentaires sur le cycle atmosphérique de ces acides carboxyliques.

Dans ce cadre, l'étude des précipitations solides qui s'accumulent sur les calottes polaires (Antarctique et Groenland) depuis plusieurs milliers d'années représente un moyen unique d'obtenir des informations sur les variations de ces espèces en réponse aux changements climatiques du passé. Ces variations sont en effet susceptibles d'avoir modifié les émissions biogéniques. La première étude des acides carboxyliques présents dans les neiges du Groenland a révélé que les mesures d'acides organiques couplées aux mesures d'ammonium pouvaient servir à retracer les feux de biomasse survenus dans le passé aux hautes latitudes nord (Legrand et al., 1992). Plus généralement, l'étude du bruit de fond des teneurs en formiate et en acétate en relation avec le climat suggère une origine continentale importante pour ces composés (émission par la végétation de la zone boréale, Legrand et De Angelis, sous presse). L'étude de l'évolution récente des teneurs en formiate et acétate dans les neiges du Groenland au cours du dernier siècle semble de plus indiquer que l'augmentation des émissions anthropiques n'est pas enregistrée car en partie contrebalancée par l'augmentation simultanée de l'acidité des précipitations. Cette dernière constatation soulève le problème de l'incorporation de ces acides faibles dans la précipitation. De plus, des études préliminaires (De Angelis et Legrand, sous presse) ont suggéré qu'après dépôt, les concentrations en acides organiques de la neige de surface du Groenland pouvaient évoluer.

Ainsi si l'archivage des concentrations en acides organiques semble ouvrir une voie de recherche importante pour la compréhension globale du cycle atmosphérique des acides organiques, une interprétation approfondie de ces données en termes de composition chimique de l'atmosphère semble nécessiter une étude approfondie de la relation liant la concentration chimique de la précipitation solide et celle de l'atmosphère au moment du dépôt (fonction de transfert "air-neige").

Jusqu'ici les études portant sur cette relation ont été surtout menées au Groenland sur les espèces particulaires (Jaffrezo et al., 1993). Plus récemment Silvente (1993) s'est intéressé à deux composés acides HCl et HNO_3, présents eux dans l'atmosphère en phase gazeuse.

Au moment où a débuté ce travail, l'ensemble des difficultés analytiques liées au prélèvement et à l'analyse des acides carboxyliques à l'état de traces dans l'atmosphère des régions éloignées de toutes activités humaines, n'était pas encore totalement résolu. Le premier objectif de ce travail a donc été d'adapter les techniques de collecte et d'analyse des acides formique et acétique aux exigences de la mesure en régions de bruit de fond (basse concentration, basse température).

Une première campagne de terrain s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur Puxbaum (Université de Vienne) à l'observatoire de Sönnblick (3106m, Autriche) et avait un double objectif:

1- confronter notre technique de prélèvement à celle utilisée depuis plusieurs années par l'équipe Autrichienne,

2- étudier les problèmes d'équilibres entre la phase gazeuse et la phase liquide au sein d'une masse nuageuse, ceci afin de mieux comprendre les processus d'incorporation de ces acides faibles dans la précipitation.

La deuxième campagne de terrain, qui s'est elle déroulée au Groenland durant l'été 1993, se proposait d'une part d'obtenir les toutes premières concentrations atmosphériques d'acides carboxyliques dans cette région, et d'autre part, à partir d'étude simultanée d'échantillons de neige fraîche de pouvoir appréhender les mécanismes d'incorporation des gaz dans la précipitation solide (solubilisation dans l'eau en surfusion, adsorption, co-condensation).

Le présent travail de thèse qui porte également sur deux autres composés acides présents en phase gazeuse s'inscrit dans le cadre général de ces études.

SOURCES ET PUITS TROPOSPHERIQUES DE HCOOH ET CH_3COOH .

CHAPITRE I

SOURCES ET PUITS TROPOSPHERIQUES DE HCOOH ET CH_3COOH.

1- Introduction.

Parmi la famille des acides organiques, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'acide formique et à l'acide acétique, qui représentent les deux principaux acides carboxyliques présents dans l'atmosphère en phase gazeuse et dans les gouttelettes de nuages et les précipitations (Keene et al., 1983; Dawson et al., 1980). Pour ces composés relativement volatils (pression de vapeur saturante à 298 K de 0,05 et 0,02 atm pour HCOOH et CH_3COOH, Duce et al., 1983), la phase particulaire reste négligeable par rapport à la phase gazeuse. Les quelques mesures existantes indiquent en effet des concentrations d'un à deux ordres de grandeur inférieures dans la phase particulaire par rapport aux concentrations observées dans la phase vapeur (Talbot et al., 1988; Andreae et al., 1987; Andreae et al., 1988; Dibb et al., 1994). A l'inverse, d'autres acides organiques sont majoritairement présents sous forme de particules, c'est le cas des composés carbonés à plus longues chaînes (masse moléculaire plus élevée) comme des dicarboxylates, tel l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) ou l'acide succinique ($C_4H_6O_4$) (Ludwig et Klemm, 1988).

Les acides organiques (essentiellement HCOOH et CH_3COOH) contribuent pour une part non négligeable à l'acidité des précipitations. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des atmosphères non polluées où l'acide formique et l'acide acétique peuvent représenter 25 à 98% de l'acidité libre (Keene et al., 1983; Keene et Galloway, 1986). Ces composés jouent donc un rôle clef pour l'acidité de l'atmosphère de bruit de fond.

2- Les sources.

Les acides organiques sont des composés pour lesquels l'importance relative des nombreuses sources pour l'atmosphère, reste encore mal quantifiée. L'émission de ces composés peut se faire directement dans l'atmosphère (émissions primaires) ou par production in situ par oxydation de précurseurs (production secondaire). Les émissions directes d'acide formique et d'acide acétique se produisent à partir de sources naturelles comme anthropiques. Il en est de même d'ailleurs, pour les précurseurs à l'origine des productions secondaires.

2.1- Les émissions primaires d'origine naturelle.

Les émissions primaires par la végétation et les sols représentent sans doute une source naturelle importante d'acides formique et acétique. Cependant, si de nombreuses études ont été consacrées aux émissions par la végétation (Andreae et al., 1988; Graedel et al., 1986; Helas et al., 1992; Hartmann et al., 1991; Keene et Galloway, 1986 et 1988; Sanhueza et Andreae, 1991; Servant et al., 1991; Talbot et al., 1988 et 1990; Jacob et Wofsy, 1988; etc...), les émissions par les sols restent encore peu documentées (Enders et al., 1992). Une partie significative des combustions de biomasse végétale est d'origine naturelle (70% des feux de forêts se produisant dans la zone boréale sont dus aux éclairs; Stocks, 1991) et doit donc être considérée également comme une part substantielle naturelle des émissions primaires. D'après Graedel et Eisner (1988), les fourmis "formicine" pourraient également représenter une source d'acide formique non négligeable en régions continentales tropicales et aux moyennes latitudes.

2.2- Les sources primaires d'origine anthropique.

Bien qu'aucune quantification à l'échelle globale ne soit actuellement établie, la combustion de biomasse végétale (Graedel et al., 1986; Andreae et al., 1988; Talbot et al., 1988; Grosjean, 1989; Lacaux et al., 1992; MacKenzie et al., 1994) comme la combustion de carburants des automobiles (Schultz Tokos et al., 1992; Kawamura et al., 1985; Talbot et al., 1988) représentent des sources significatives d'origine anthropique d'acides organiques, avec une production majoritaire d'acide acétique (rapports massiques $HCOOH/CH_3COOH$ respectifs de l'ordre de 1/10 et 1/2, Kawamura et al., 1985; Talbot et al., 1988).

2.3- Les productions secondaires des acides organiques.

En phase gazeuse, l'ozone (O_3), le radical hydroxyle ($OH^\bullet$) et les radicaux peroxyles ($RO_2^\bullet$) sont les principaux oxydants atmosphériques intervenant dans les productions secondaires d'acides organiques. En phase liquide, l'oxydation des aldéhydes par $OH^\bullet$ peut également être à l'origine d'une production d'acides organiques.

2.3.1- Les réactions en phase gazeuse.

Les principaux précurseurs des réactions d'oxydation en phase gazeuse sont les alcènes (notamment l'isoprène et les terpènes pour les composés d'origine naturelle) attaqués par l'ozone, et les alcanes (principalement le méthane) oxydés par $OH^\bullet$.

2.3.1.1- Oxydation des alcènes par l'ozone.

Parmi les nombreux produits de dégradation résultant de l'attaque des alcènes par l'ozone, on retrouve des acides organiques. Cependant, comme de nombreuses incertitudes persistent encore quant aux schémas réactionnels (nature des produits) et au rendement de ces réactions, il est difficile d'estimer l'importance de ces réactions pour le budget des acides organiques (Grosjean, 1992).

Plusieurs études (Atkinson et al., 1992; Atkinson et Aschmann, 1993; Grosjean, 1990; Martinez et Herron, 1987 et 1988; Niki et al., 1987) ont tout de même permis de cerner le schéma général des réactions de l'ozone avec les alcènes. O_3 ouvre la double liaison C=C par un mécanisme d'addition électrophile, formant un ozonide qui, thermiquement instable, se décompose rapidement (Pitts et Pitts, 1986; Atkinson et Lloyd, 1984) pour produire des cétones et des biradicaux de Criegee (Figure 1.1). Ces radicaux, eux-mêmes fortement instables, vont à leur tour subir des transformations (stabilisation par collision, décomposition) conduisant à la formation de nombreux produits de réaction (dont des acides organiques) et à de nouveaux radicaux (dont $OH^\bullet$) (Grosjean et al., 1994; Figure 1.1). En dehors de la production d'acide organique par isomérisation du diradical de Criegee illustrée Figure 1.1; Hatakeyama et al. (1981) et Madronich et Calvert (1990) suggèrent que la vapeur d'eau peut réagir avec ce radical de Criegee pour former un acide organique:

$$RCHOO^\bullet + H_2O + O_2 \rightarrow RCOOH + HO_2^\bullet + OH^\bullet \quad (G1)$$

2.3.1.2- Les réactions des radicaux peroxyles.

Les radicaux peroxyles ($RO_2^\bullet$) sont formés par l'addition d'une molécule d'oxygène sur des radicaux alkyles ($R^\bullet$) ou acyles ($RCO^\bullet$), eux-mêmes issus de l'oxydation des hydrocarbures par les radicaux $OH^\bullet$ ou $NO_3^\bullet$ (Madronich et Calvert, 1990; Atkinson, 1990). Ces radicaux ont donc de nombreuses origines dans l'atmosphère, par exemple:

$$RH + OH^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet + H_2O \quad (G2)$$

$$R_2C{=}CR_2 + OH^\bullet + O_2 \rightarrow R_2C(OH)C(OO^\bullet)R_2 \quad (G3)$$

$$R_2C{=}CR_2 + NO_3^\bullet + O_2 \rightarrow R_2C(ONO_2)C(OO^\bullet)R_2 \quad (G4)$$

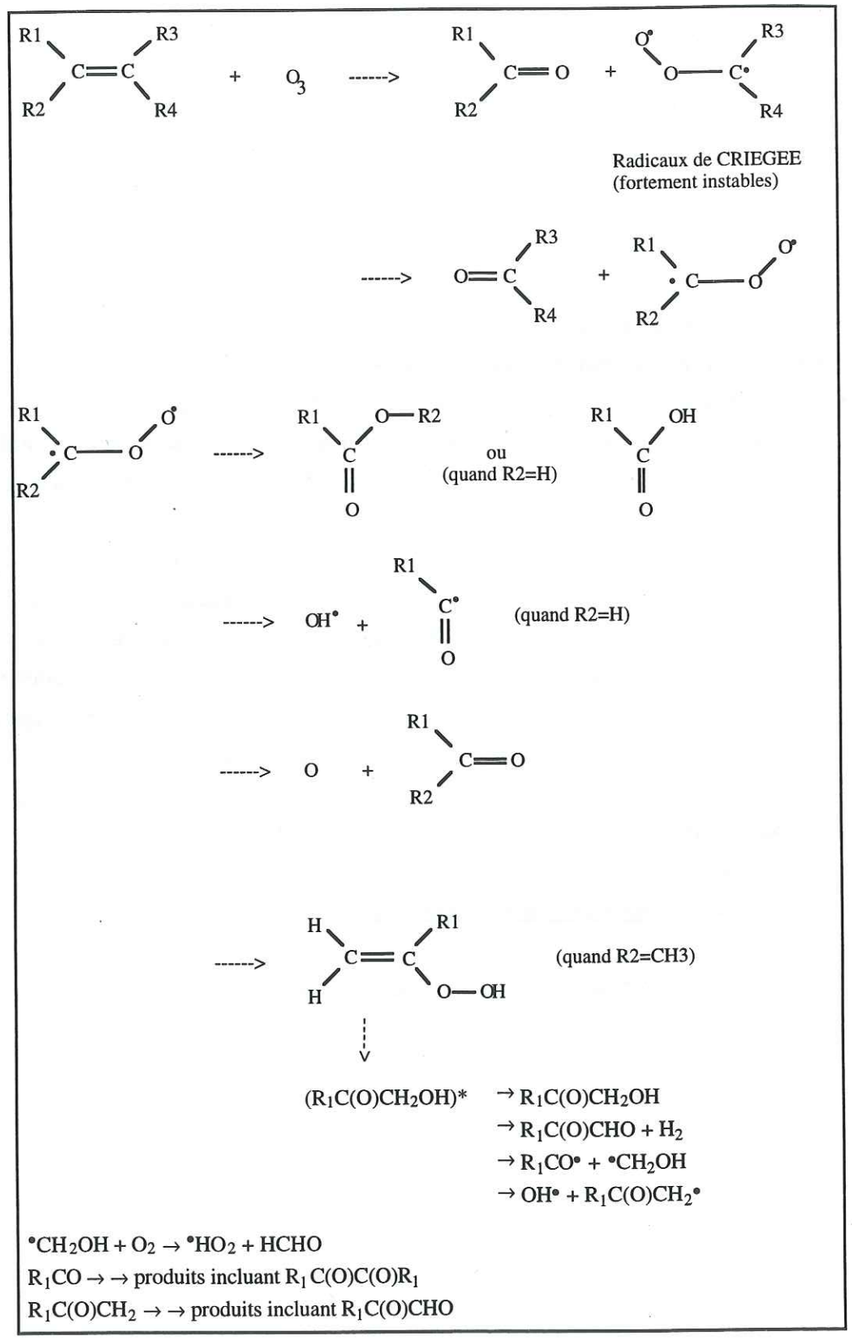


Figure 1.1 : *Schéma général simplifié des mécanismes de réaction ozone/alcènes (d'après Grosjean et al., 1994).*

$$RCOR + h\gamma + 2\ O_2 \rightarrow RCO(OO^\bullet) + R(OO^\bullet) \quad (G5)$$
$$RCHO + OH^\bullet + O_2 \rightarrow RCO(OO^\bullet) + H_2O \quad (G6)$$
$$RCHO + NO_3^\bullet + O_2 \rightarrow RCO(OO^\bullet) + HNO_3 \quad (G7)$$

Une fois formé, le radical peroxyle peut réagir avec NO, $HO_2^\bullet$, NO_2 ou d'autres radicaux peroxyles (Atkinson, 1990; Madronich et Calvert, 90):

Réactions avec le monoxyde d'azote:

$$RO_2^\bullet + NO \rightarrow RO^\bullet + NO_2 \quad (G8)$$
$$RO_2^\bullet + NO + M \rightarrow RONO_2 \text{ (nitrates d'alkyles)} + M \quad (G9)$$

Réactions avec le dioxyde d'azote:

$$RO_2^\bullet + NO_2 + M \rightarrow RO_2NO_2 + M \quad (G10)$$
$$RCO(OO^\bullet) + NO_2 + M \leftrightarrow RCO(OONO_2) + M \quad (G11)$$
(nitrates de peroxyacyles (PANs))

Réactions avec le radical hydroperoxyle:

$$RO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow ROOH + O_2 \quad (G12)$$
$$RO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow \text{autres produits} \quad (G13)$$
(notamment $CH_3COOH + O_3$; Madronich et al., 1990)

Réactions avec un autre radical peroxyle (réactions de permutations et terminaisons):

$$R_1O_2^\bullet + R_2O_2^\bullet \rightarrow R_1O^\bullet + R_2O^\bullet + O_2 \quad (G14)$$
$$R_1O_2^\bullet + R_2O_2^\bullet \rightarrow R'_1(=O) + R_2(OH) + O_2 \quad (G15)$$
$$R_1O_2^\bullet + R_2O_2^\bullet \rightarrow R'_2(=O) + R_1(OH) + O_2 \quad (G16)$$

Suivant les schémas réactionnels (G15) et (G16), les réactions entre radicaux peroxyacyles et les radicaux primaires ou secondaires seront donc une source d'acide organique:

$$RCO(OO^\bullet) + R'CH(OO^\bullet) \rightarrow RCO(OH) + R'CO + O_2 \quad (G17)$$

L'acide formique ne peut pas être un produit de la réaction (G17), car le radical $HCO_3^\bullet$ n'existe pas. En effet, quand $HCO^\bullet$ réagit avec l'oxygène il n'y a pas formation d'$HCO_3^\bullet$ mais production d'$HO_2^\bullet$ et de CO. En revanche, les réactions entre le radical peroxyacétyle

($CH_3CO_3^\bullet$) et les radicaux peroxyles primaires ou secondaires ($R_1R_2CHO_2^\bullet$) représentent une voie potentielle de formation en acide acétique (Atkinson, 1990; Madronich et al., 1990).

Pour résumer, l'acide acétique va pouvoir être formé par le biais des trois réactions suivantes,

$$CH_3CO(OO^\bullet) + HO_2^\bullet \rightarrow CH_3CO(OH) + O_3 \quad (G18)$$
$$CH_3CO(OO^\bullet) + CH_3O_2^\bullet \rightarrow CH_3CO(OH) + O_2 + CH2O \quad (G19)$$
$$CH_3CO(OO^\bullet) + RR'CHO_2^\bullet \rightarrow CH_3CO(OH) + O_2 + RR'CO \quad (G20)$$

ces réactions étant en compétition avec les réactions ci-dessous:

$$CH_3CO(OO^\bullet) + HO_2^\bullet \rightarrow CH_3CO(OOH) + O_2 \quad (G21)$$
$$CH_3CO(OO^\bullet) + CH_3O_2^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 + CH_3O^\bullet + O_2 \quad (G22)$$
$$CH_3CO(OO^\bullet) + RR'CHO_2^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 + O_2 + RR'CHO^\bullet \quad (G23)$$

ainsi que:

$$HO_2^\bullet + NO \rightarrow HO^\bullet + NO_2 \quad (G24)$$
$$CH_3O_2^\bullet + NO \rightarrow CH_3O^\bullet + NO_2 \quad (G25)$$
$$RR'CHO_2^\bullet + NO \rightarrow RR'CHO^\bullet + NO_2 \quad (G26)$$

Dans les atmosphères urbaines polluées où la concentration en NO_x (=NO+NO_2) est importante, les réactions de permutations peuvent être négligées, car les radicaux peroxyles réagiront essentiellement avec les NO_x (Madronich et Calvert, 1990). En revanche, si l'on s'intéresse aux atmosphères "propres" (faible concentration en NO_x), il est important de prendre en compte l'impact de ces réactions sur la chimie des composés organiques. Cependant de multiples incertitudes existent encore, il reste donc difficile d'évaluer l'effet de ces réactions sur la chimie troposphérique à l'échelle globale.

2.3.1.3- Oxydation du formaldéhyde par le radical hydroperoxyle.

En phase gazeuse, le formaldéhyde (CH_2O) peut réagir avec le radical $HO_2^\bullet$ et produire de l'acide formique par l'intermédiaire du radical peroxyle $^\bullet O_2CH_2OH$ (Su et al., 1979; Lurmann et al., 1986; Atkinson et al.,1989; Atkinson, 1990). Ce radical réagit ensuite avec NO, $HO_2^\bullet$ ou sur lui-même, formant alors HCOOH:

$$CH_2O + HO_2^\bullet \leftrightarrow {}^\bullet O_2CH_2OH \quad (G27)$$

$$^\bullet O_2CH_2OH + HO_2^\bullet \rightarrow HCOOH + H_2O + O_2 \quad (G28)$$

$$^\bullet O_2CH_2OH + NO + O_2 \rightarrow HCOOH + N_2O + HO_2^\bullet \quad (G29)$$

$$^\bullet O_2CH_2OH + {}^\bullet O_2CH_2OH + O_2 \rightarrow 2\ HCOOH + 2\ HO_2^\bullet \quad (G30)$$

La réaction (G27) étant un équilibre, cela signifie que le radical $^\bullet O_2CH_2OH$ est susceptible de se décomposer pour redonner du formaldéhyde et $HO_2^\bullet$. Si l'on compare les constantes de vitesse données pour une gamme de températures allant de 275 à 333 K (Atkinson et al., 1989):

$$k_{(CH_2O + HO_2^\bullet \rightarrow {}^\bullet O_2CH_2OH)} = 9{,}7.10^{-15} \exp(625/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$$

et

$$k_{({}^\bullet O_2CH_2OH \rightarrow CH_2O + HO_2^\bullet)} = 2{,}4.10^{12} \exp(-7000/T)\ s^{-1}$$

(respectivement $7{,}9.10^{-14}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ et 150 s^{-1} à T=298K), l'oxydation de CH_2O par $HO_2^\bullet$ apparaît comme un processus mineur dans la formation de l'acide formique atmosphérique (Atkinson, 1990).

2.3.2- Les réactions en phase aqueuse.

Chameides et Davis (1983) ont suggéré que dans les nuages, la chimie du formaldéhyde était susceptible de former l'acide formique via la réaction d'oxydation de $CH_2(OH)_2$ (forme hydratée de CH_2O) par le radical $OH^\bullet$. L'importance de ce processus reste difficile à estimer à l'échelle globale. Rappelons que les aldéhydes sont issus de l'oxydation des alcanes ou encore d'émissions directes (rejets des voitures par exemple). Pour la troposphère propre, le formaldéhyde provient en majorité, de l'oxydation du méthane (CH_4) par les radicaux hydroxyles selon le schéma réactionnel décrit ci-dessous:

$$CH_4 + OH^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + H_2O \quad (G31)$$
$$CH_3^\bullet + O_2 \rightarrow CH_3O_2^\bullet \quad (G32)$$
$$CH_3O_2^\bullet + NO \rightarrow CH_3O^\bullet + NO_2 \quad (G33)$$
$$CH_3O^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + CH_2O \quad (G34)$$

Le formaldéhyde se dissout dans la phase aqueuse et forme le formaldéhyde hydraté ($CH_2(OH)_2$):

$$H_2CO_g + H_2O \leftrightarrow CH_2(OH)_2 \quad (A1)$$

$$K_h = 7.10^3 \exp[6{,}425 \times (1/T-1/298)]\ M.atm^{-1}$$

$CH_2(OH)_2$ est alors oxydé par $OH^\bullet$, produisant le radical $^\bullet CH(OH)_2$ selon la réaction (A2):

$$CH_2(OH)_2 + OH^\bullet \rightarrow {}^\bullet CH(OH)_2 + H_2O \qquad (A2)$$

$k_2 = 2.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (toutes les constantes sont données pour T=298K)

Il faut noter que les réactions entre $CH_2(OH)_2$ et les oxydants autres que les radicaux libres (H_2O_2 par exemple), sont trop lentes pour entrer en compétition avec la réaction (A2) (Chameides et Davis, 1983).
$^\bullet CH(OH)_2$ va ensuite réagir principalement avec l'oxygène dissout (présent à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol.l^{-1} dans l'eau des nuages), pour former l'acide formique (A3):

$$^\bullet CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + HCOOH_{aq} \qquad (A3)$$

$k_3 = 4{,}5.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$

Étant donné que le pK_a du couple $HCOOH/HCOO^-$ est de 3,75, pour des pH supérieurs à 4, la plupart de l'acide formique va se dissocier pour donner l'ion formiate selon l'équilibre de réactions (A4):

$$HCOOH_{aq} \leftrightarrow H^+ + HCOO^- \quad \text{avec} \quad \frac{K_a}{(H^+)} = \frac{(HCOO^-)}{(HCOOH)} \qquad (A4)$$

$k_4 = 1{,}8.10^{-4}\ s^{-1}$

Ces deux espèces peuvent être:

- dans le cas de l'ion formiate: oxydé par les radicaux $OH^\bullet$:

$$HCOO^- + OH^\bullet + H^+ + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + HO_2^\bullet \qquad (A5)$$

$k_5 = 3.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$

- dans le cas de $HCOOH_{aq}$: évaporé selon l'équilibre de réaction (A6):

$$HCOOH_g \leftrightarrow HCOOH_{aq} \qquad (A6)$$

$K_h = 5527 \exp[5736 \times (1/T - 1/298)]\ M.atm^{-1}$ (Winiwarter et al., 1988 et références incluses)

La production d'acide formique par oxydation en phase aqueuse du formaldéhyde hydraté, est nettement plus rapide que la production en phase gazeuse par attaque d'une double liaison d'un hydrocarbure (Stockwell et Calvert, 1983) ou par oxydation de CH_2O_g par $HO_2^\bullet$ (Su et al., 1979). A cause de cela, les nuages ont été proposés comme source principale globale d'acide formique dans la troposphère (Chameides, 1984; Adewuyi et al., 1984; Sanhueza et al., 1992). Cependant les gouttelettes nuageuses représentant également des puits très efficaces d'HCOOH (réaction (A5)), il s'avère que la concentration d'acide formique dans le nuage est étroitement lié au pH de l'eau nuageuse.

D'après le modèle établi par Jacob (1986), simulant les conditions de nuages tropicaux non précipitants en atmosphère marine propre, pour des pH inférieurs à 5, l'HCOOH produit en phase aqueuse par les mécanismes décrits ci-dessus, est volatilisé en phase gaz où sa durée de vie contre l'oxydation par les radicaux hydroxyles est élevée. Pour des pH supérieurs à 5, l'acide formique reste en phase aqueuse sous forme d'ions formiates qui sont rapidement oxydés par les $OH^\bullet_{aq}$. Les nuages avec des pH supérieurs à 5, ne sont donc pas des sources efficaces d'acide formique. Pour des pH de l'ordre de 3,5 la production totale (phase gaz + phase liquide) d'acide formique semble la plus efficace (Jacob, 1986) et pour des pH proches de 5, la production d'$HCOO^-$ prédomine.

Ultérieurement, une autre simulation numérique (Lelieveld et Crutzen, 1991) indique (toujours pour l'atmosphère marine) que dans des nuages stratiformes, seuls 10 à 20 pptv d'acide formique proviendront de l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse, ce chiffre pouvant atteindre au plus quelques dizaines de pptv dans le cas de nuages convectifs. Les mesures expérimentales effectuées en atmosphère marine (Hartmann et al., 1989) indiquant des concentrations d'un ordre de grandeur supérieures à celles simulées par Lelieveld et Crutzen (1991), suggèrent donc que l'oxydation du formaldéhyde en phase aqueuse ne semble pas représenter une source majeure d'acide formique dans la troposphère.

De même, dans le cas d'une simulation pour une atmosphère continentale propre, Jacob et Wofsy (1988) concluent que la production d'acide formique dans le nuage par oxydation en phase aqueuse de CH_2O, n'augmente pas de manière significative la concentration d'acide formique obtenue par les mécanismes se déroulant en phase gazeuse.

Enfin, notons que les processus analogues conduisant à la formation d'acide acétique sont

négligeables, car les vitesses de réactions sont trop lentes. En effet, la constante d'hydratation de l'acétaldéhyde est de trois ordres de grandeur inférieure à celle du formaldéhyde (Jacob et Wofsy, 1988).

3- Les puits.

En phase gazeuse, l'acide acétique comme l'acide formique peuvent être oxydés par le radical $OH^{\bullet}$:

$$HCOOH + OH^{\bullet} + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + HO_2^{\bullet} \qquad (G35)$$

$$CH_3COOH + OH^{\bullet} + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + CH_3O_2^{\bullet} \qquad (G36)$$

Cependant, les constantes de vitesse de ces réactions étant lentes (respectivement $3{,}7.10^{-13}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ et $7{,}4.10^{-13}$ $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K (Dagaut et al., 1988)), ce processus d'élimination atmosphérique des acides carboxyliques est négligeable devant les mécanismes de dépôt sec ou dépôt humide (incorporation des acides en phase aqueuse). L'importance relative de ces deux puits est difficilement quantifiable. En effet, l'efficacité du dépôt sec ou du dépôt humide est directement lié à certains paramètres météorologiques (principalement la fréquence des précipitations, mais aussi la température, les vents, etc...) et va donc être fonction de chaque site d'étude, de la saison, etc...(Talbot et al., 1988; Grosjean, 1989; Hélas et al., 1992).

4- Conclusion.

A l'issue de ce chapitre, nous voyons que la composition finale en acides organiques de l'atmosphère est dirigé par les processus d'oxydation d'hydrocarbures, par l'intensité des émissions directes et les émissions de précurseurs.

Le cycle atmosphérique des acides organiques est donc une fonction complexe fortement modulée par les conditions climatiques (ensoleillement, précipitations) et géographiques (composition de la faune et de la flore).

Lié à cela, il apparaît difficile de définir précisément le temps de résidence atmosphérique de l'acide formique et de l'acide acétique, et seule une échelle de temps allant de quelques jours (voire quelques heures) (Keene et Galloway, 1986 et 1988; Hartmann et al., 1991) à quelques semaines peut-être proposée (Jacob et Wofsy, 1988; Talbot et al., 1988).

D'autre part, il est probable que certains mécanismes de production d'acides organiques soient encore inconnus de nos jours (Lelieveld et Crutzen, 1991). Par exemple, il est

possible qu'en phase aqueuse, certains métabolismes bactériens produisent des acides organiques (Rozycki et Stzelczyk, 1986), mais comme à contrario, plusieurs travaux suggèrent que l'activité bactérienne représente un puits pour ces mêmes acides (Galloway et al., 1982; Keene et al., 1983; Herlihy et al., 1987; ...), dans l'état actuel des connaissances il demeure difficile d'appréhender le rôle des bactéries sur le budget de l'acide formique ou de l'acide acétique.

SITES DE PRELEVEMENTS

CHAPITRE II

SITES DE PRELEVEMENTS

1- Les Alpes autrichiennes: l'observatoire de Sönnblick.

La première campagne de mesures que nous avons effectuée s'est déroulée dans les Alpes autrichiennes, au mont Sönnblick. Situé à environ 90 km au sud de Salzburg, le mont Sönnblick se trouve dans la chaîne principale des alpes (12°57' de longitude Est, 47°03' de latitude Nord), il culmine à 3106 mètres d'altitude, et fait partie du parc national du "Hohe Tauern" (Figures 2.1 et 2.2). En 1886, les autrichiens ont construit un observatoire météorologique au sommet de ce mont qui fonctionne actuellement en permanence. Le sommet rocheux est entouré par de larges glaciers (Fleißkees, Goldbergkees) à l'Est et au Sud. Au nord-est, une face abrupte d'environ 800 mètres descend vers la vallée. La limite supérieure de la forêt environnante se situe aux environs de 1700 mètres d'altitude.

Du fait de son altitude, le mont Sönnblick est soumis à des masses d'air provenant de toutes les directions possibles. Les principaux passages frontaux arrivent de l'Ouest vers le Nord et du Sud vers l'Est (Brantner et al., 1994).

Avec de telles caractéristiques, l'observatoire de Sönnblick représente un site idéal pour l'étude de l'atmosphère de bruit de fond à l'échelle de l'Europe. En effet, aucune source de pollution locale n'est présente aux alentours. De par la difficulté d'accès, il n'y a pas encore de tourisme de masse. L'observatoire de Sönnblick présente également l'avantage d'être alimenté en électricité, il n'y a donc pas de source de pollution locale provenant de la combustion de fuel ou autres combustibles de chauffage.

2- Le Groenland: Summit.

D'une superficie de 2 186 000 km^2, le Groenland est une île qui s'étend du $60^{ème}$ au $80^{ème}$ parallèle Nord. Couvert à plus de 80% par une calotte polaire pouvant atteindre 3200 mètres d'épaisseur dans la région centrale, le Groenland est voisin de l'Europe et de l'Amérique du Nord. La spécificité géographique du Groenland en fait un observatoire privilégié de l'atmosphère de bruit de fond à l'échelle de l'Hémisphère Nord. La circulation atmosphérique zonale des hautes latitudes nord est largement influencée par l'île du Groenland, qui s'étale rappelons-le sur une bande de 23° de latitudes (Putnins, 1970). L'hiver, le vortex polaire s'étend de l'Amérique du nord à l'Eurasie, alors qu'en été sa position moyenne se resserre autour du Pôle Nord. Cette variation de la position du vortex

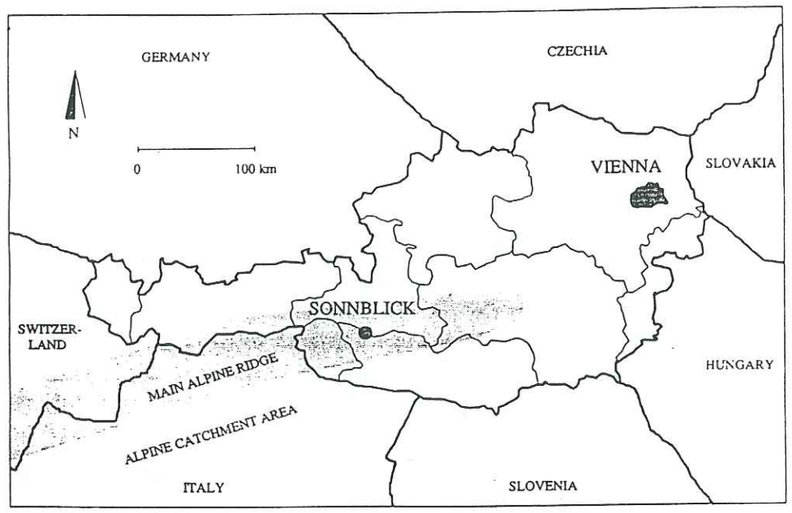


Figure 2.1: *Carte de l'Autriche (d'après Brantner et al, 1994)*

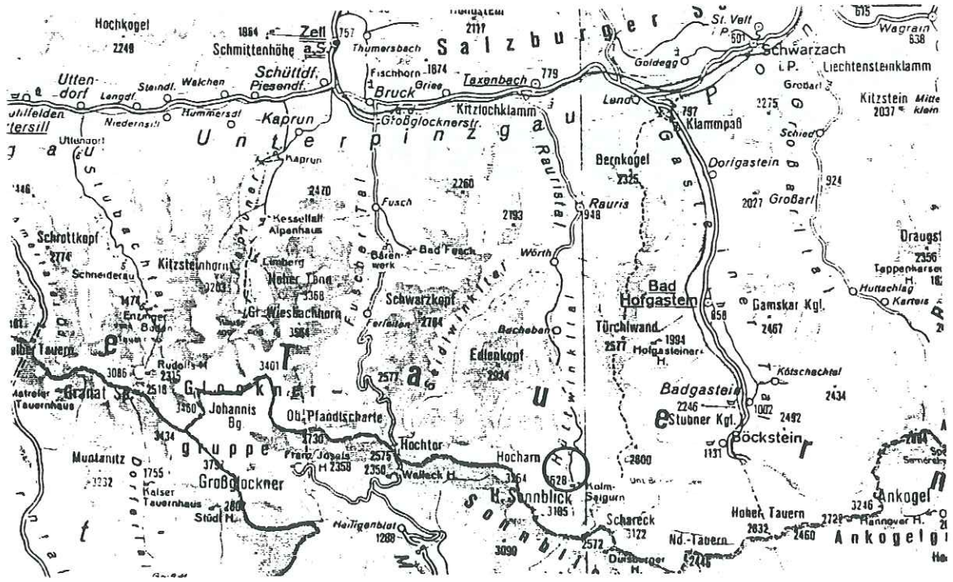


Figure 2.2: *Carte de la région de Sönnblick.*

polaire suivant la saison, conditionne le transport des masses d'air polluées originaires des moyennes latitudes vers le Groenland (Raatz, 1991). Pour les régions centrales du Groenland, l'absence de station météorologique permanente limite notre connaissance de la météorologie locale de cette région.

Summit (72°40' N, 38°45' W) se situe au sommet de la calotte groenlandaise, à environ 3200 mètres d'altitude (Figure 2.3). La température moyenne annuelle est d'à peu près -25°C, la pression de 665 mbar. Avec 25 $gH_2O.cm^{-2}.an^{-1}$, l'accumulation annuelle permet une définition temporelle des événements neigeux. Historiquement, ce site a été choisi pour pouvoir accéder au plus long enregistrement paléochimique de l'hémisphère nord. Ainsi en 1989 et 1990 deux bases scientifiques, l'une américaine (GISP) et l'autre européenne (GRIP) se sont implantées sur ce site dans le but de forer la calotte jusqu'au socle rocheux. Parallèlement à ces deux stations de forage, un troisième camp (ATM) a été installé à une trentaine de kilomètres des deux précédents (Figure 2.4). Ce camp, d'initiative américaine, était destiné à l'étude de la fonction de transfert prés des sites de forage. Au fil des années, il s'est ouvert à la coopération française puis européenne (Jaffrezo et al, 1991).

Durant l'été 1993, inscrite dans la suite du programme européen du forage profond de GRIP, une nouvelle campagne de terrain a eu lieu. Cette mission plus courte (1 mois) et dotée d'un nombre plus restreint de scientifiques que les précédentes nous a toutefois permis de récolter les premières données atmosphériques d'acides organiques (HCOOH et CH_3COOH) pour ces régions.

3- <u>La région grenobloise: Saint Martin d'Hères</u>.

En site semi-urbain, les données atmosphériques sur les composés gazeux HCOOH et CH_3COOH sont encore assez rares (Khwaja, 1995), notamment en ce qui concerne l'Europe. Pour cette raison nous avons procédé à quelques suivis des concentrations journalières de ces composés (résultats annexe 1) dans la vallée de Grenoble. Les prélèvements ont été effectués devant le L.G.G.E. situé sur le campus universitaire de Saint-Martin d'Hères (Isère).

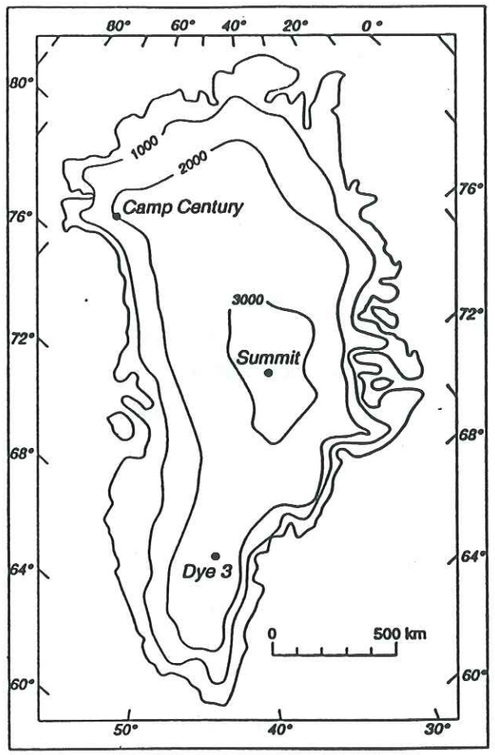


Figure 2.3: *Carte du Groenland.*

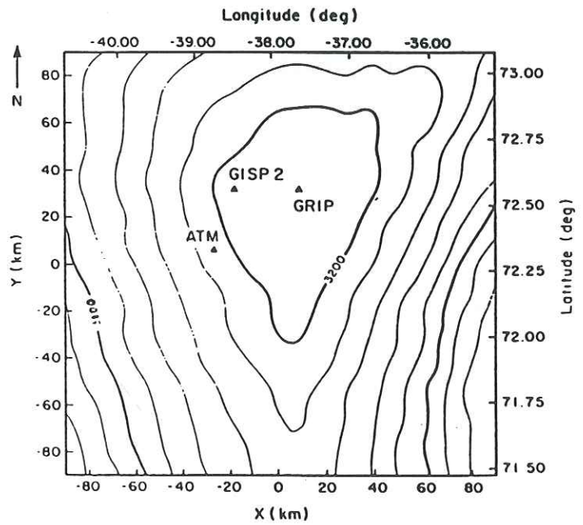


Figure 2.4: *Carte de la région de Summit (d'après Hodge et al, 1990)*

TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES.

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE PRÉLEVEMENTS ET D'ANALYSES.

1-Introduction.

Avec l'apparition de la chromatographie ionique à la fin des années 1970, il devient possible de mesurer des ions en solution tels que le nitrate, le sulfate, le sodium ou l'ammonium, à des teneurs proches de quelques dizaines de $ng.g^{-1}$ (10^{-9} gramme d'ion par gramme de solution aqueuse). L'amélioration ultérieure des performances des colonnes chromatographiques et la mise au point de protocoles rigoureux adaptés à la mesure des traces solubles (F^-, CH_3COO^-, $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}) contenues dans la neige polaire (Legrand et al, 1984; Saigne et al, 1987; Legrand et al, 1993), ont permis d'atteindre des concentrations de l'ordre du $ng.g^{-1}$ pour ces espèces et ce sur un volume d'échantillons de quelques millilitres.

La chromatographie reste l'outil analytique de base pour l'étude de la chimie des précipitations tout comme pour les mesures effectuées sur des collectes atmosphériques (aérosol piégé sur filtre, espèce gazeuse piégée dans des chambres à nébuliser ou des tubes dénudeurs). A la fin des années 1980, le progrés des techniques de collecte de traces gazeuses (tels HCl, HNO_3, SO_2, CH_3COOH ou HCOOH) permettent la mesure de ces espèces (Rosenberg et al., 1988; Keene et al.,1989). Cependant, ces techniques demandaient encore à être améliorées pour l'obtention de résultats fiables, en région de bruit de fond caractérisé par de très faibles concentrations.

Ces dernières années, les premières campagnes de mesure de composés gazeux (HNO_3, HCl) ont eu lieu en atmosphère polaire de bruit de fond (Gröenland), notamment dans le cadre de la thèse d'Éric Silvente (1993). Un des buts de mon travail a été de poursuivre l'étude initiée par cette thèse en élargissant les méthodes de collecte aux acides organiques (CH_3COOH, HCOOH). Jusqu'alors, ces composés avaient surtout été étudiés en zones sources (cf chapitre 1, régions polluées par l'activité humaine, forêt équatoriale, ...), quelques données atmosphériques existaient en région de bruit de fond, mais aucune en région polaire.

Plusieurs techniques de prélèvements des acides organiques existent, notamment celles des filtres imprégnés, des tubes dénudeurs ou encore de la chambre à brouillard. Il nous a fallu développer des méthodes compatibles avec les conditions des régions polaires (faibles teneurs attendues, basse température et faible taux d'humidité) et adapter la chromatographie

ionique à la mesure de traces dans des matrices chargés comme celle du à l'enduit utilisé pour la collecte sur tubes dénudeurs.

2- Les problèmes de contaminations.

L'étude des espèces chimiques présentes à l'état de traces dans notre environnement atmosphérique ou dans les neiges polaires, nécessite de bien appréhender les processus éventuels de contaminations ou de pertes. Ces phénomènes peuvent survenir à toutes les étapes de l'étude, que ce soit au cours du prélèvement, pendant la période de stockage de l'échantillon ou lors de son analyse ultérieure en laboratoire.

2.1- Contamination par les gaz ambiants.

Plusieurs composés gazeux présents dans l'atmosphère ambiante des laboratoires sont susceptibles de se solubiliser dans l'eau de nos échantillons, puis de se dissocier ou de se protoner, libérant ainsi certaines des espèces ioniques mesurées. Cette contamination gazeuse a d'abord été observé lors de mesures d'ammonium (Legrand et al, 1984) puis au cours de mesures des ions formiate et acétate (Saigne et al., 1987 ; Feniet, 1990 ; Hewitt et Cragin, 1991 ; Schultz Tokos, 1989). Elle fut également mis en évidence pour les ions nitrites (Legrand et al., 1993):

$$NH_{3(g)} \leftrightarrow NH_{3(aq)} + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (3.1)$$

$$HCOOH_{(g)} \leftrightarrow HCOOH_{(aq)} \leftrightarrow HCOO^- + H^+ \qquad (3.2)$$

$$CH_3COOH_{(g)} \leftrightarrow CH_3COOH_{(aq)} \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ \qquad (3.3)$$

$$HNO_{2(g)} \leftrightarrow HNO_{2(aq)} \leftrightarrow NO_2^- + H^+ \qquad (3.4)$$

ou encore

$$2\ NO_{2(g)} + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + 2\ H^+ \qquad (3.5)$$

Pour évaluer l'importance d'un tel phénomène dans notre laboratoire, nous avons plaçé dans une hotte à flux laminaire horizontal des piluliers remplis d'eau ultra-pure. Certains de ces récipients possédaient un couvercle, d'autres non. Nous avons alors suivi l'évolution au cours du temps des teneurs anioniques. Dans les récipients ne possédant pas de couvercle, trois des espèces analysées (les ions formiate, acétate et nitrite) voient leur concentration augmenter de manière significative avec le temps (Figure 3.1). En revanche, on observe aucune variation significative des concentrations de l'eau des récipients restés fermés. Ceci

confirme bien que la hausse des teneurs constatée provient d'un échange entre l'atmosphère et la phase liquide.

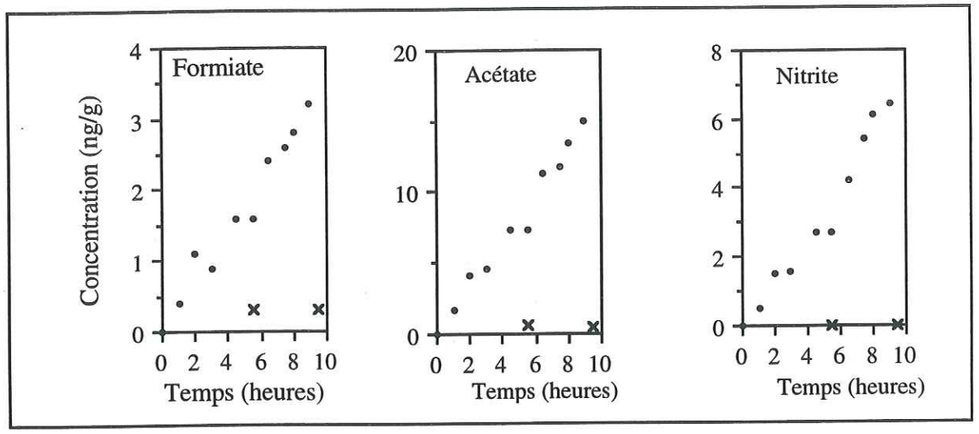


Figure 3.1: *Evolution en fonction du temps des concentrations en $HCOO^-$, CH_3COO^- et NO_2^- de piluliers remplis d'eau ultra-pure en échange (•) ou non (x) avec l'atmosphère d'une salle sans poussières dans une hotte à flux laminaire.*

En comparaison avec les teneurs attendues dans nos échantillons(de quelques $ng.g^{-1}$ à plusieurs dizaines de $ng.g^{-1}$), cette source de contamination s'avère importante. Il faut donc impérativement limiter les contacts entre la phase liquide de nos échantillons et l'atmosphère. Pour cela, les échantillons seront stockés dans des flacons parfaitement étanches (type flacons SCHOTT), et dont le volume, choisi avec adéquation, minimisera la quantité d'air en contact avec le liquide.

2.2- Contamination par les matériaux.

Dans notre étude, la notion de propreté est une non-contamination des espèces ioniques mesurées. L'ensemble du matériel subit, avant son utilisation, un protocole de nettoyage permettant d'aboutir à ce critère, on obtient alors un matériel "propre":
Pour les objets en verre, la procédure de nettoyage consiste en:

- 3 rinçages à l'eau primaire (résistivité: de 10 à 15 MΩcm),
- passage durant une heure au bain à ultrasons rempli d'eau ultrapure (résistivité: 18 MΩcm),
- rinçage à l'eau ultrapure.

Pour les pièces de verre trop fragiles (chambre à nébuliser, tube dénudeur) pour supporter sans risque les vibrations du bac à ultrason, l'utilisation d'une solution de DECON s'est avérée efficace.
Pour les autres matériaux (téflon, inox, polypropylène, etc...), on procède comme suit:

- lavage à l'eau ultrapure,
- passage au four à micro-ondes dans une gaine polyéthylène remplie d'eau ultrapure,
- rinçage à l'eau ultrapure.

Les travaux de Legrand et Saigne (1988) et Feniet (1990) ont mis en évidence que de nombreux matériaux plastiques relarguaient ou dégazaient de façon continue des acides carboxyliques. Pour cette raison, nous avons évité systématiquement l'utilisation de tels matériaux lorsqu'ils devaient être mis en contact direct avec nos échantillons, préférant notamment le verre (pour le stockage) ou le téflon (pour les tuyaux de jonction). Les seules matières plastiques utilisées ont été le polypropylène (bouchons des flacons), l'étude de Feniet (1990) ayant montré qu'il n'engendrait pas de contamination, et le polystyrène cristal (matériau peu ou pas contaminant) pour la préparation des solutions étalons. Dans ce dernier cas, le stockage de la solution standard dans le pilulier n'excéda pas dix minutes, le test reporté sur la Figure 1.1 nous indique que le risque de contamination reste faible dans ce laps de temps.

3- Technique analytique : La chromatographie ionique.

Le principe de la chromatographie ionique est de séparer les différentes espèces ioniques contenues dans un échantillon liquide, à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Cette résine se situe dans la colonne dite de séparation. Une phase mobile (éluant) passe en permanence sur cette colonne, entraînant l'échantillon injecté. Chaque ion ayant sa propre affinité avec les sites actifs de la résine, se trouve ainsi retenu plus ou moins fortement sur celle-ci. Le temps nécessaire à la traversée de la colonne, caractéristique d'une espèce ionique donnée, est appelé "temps de rétention". La détection des ions se fait par conductimétrie. Une colonne de neutralisation plaçée entre la colonne de séparation et le détecteur conductimétrique, permet d'abaisser le seuil de détection de l'appareil. En effet, dans cette colonne, une réaction acide-base entre l'éluant et le régénérant diminue la forte conductivité électrolytique de l'éluant (Figure 3.2).

Nous avons travaillé avec deux types d'appareils:

Un chromatographe Dionex modèle 4000i équipé d'une pompe à gradient. Cette pompe permet de faire évoluer, au cours de l'analyse, la concentration, le pH et la force ionique de l'éluant. Il devient alors possible de séparer correctement en une seule injection (quinze minutes), les ions à faibles et fortes affinités.

Le deuxième type de chromatographe est plus ancien (Dionex, modèle 2010i). Il fonctionne de manière isocratique (force ionique de l'éluant constante). Ces possibilités, bien qu'inférieures au modèle 4000i, s'avèrent largement suffisantes pour notre travail qui porte sur des espèces ioniques d'affinités voisines.

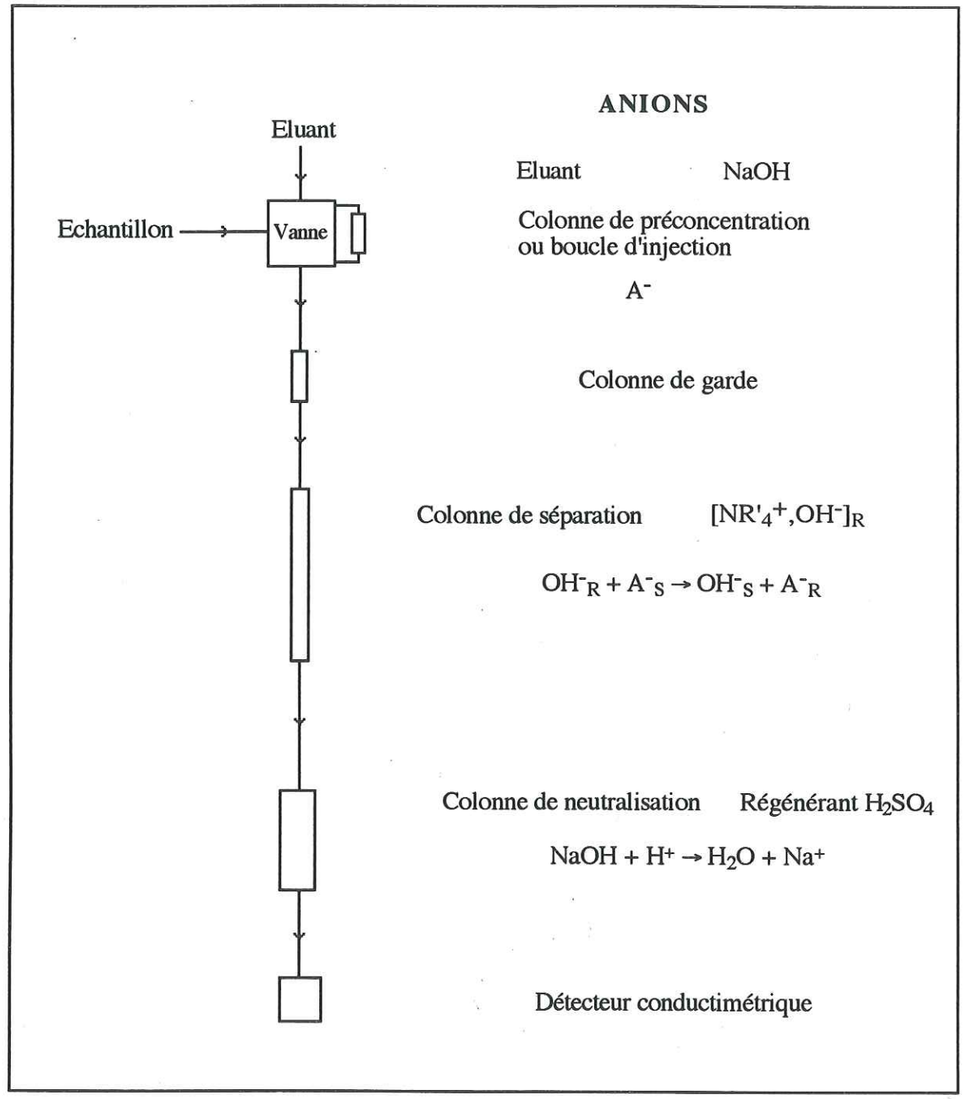


Figure 3.2: *Principe d'analyse des espèces anioniques par chromatographie ionique.*

4- Prélèvements atmosphériques.

4.1- Choix des méthodes de prélèvements de HCOOH et CH_3COOH gazeux.

Au début des années 1950, l'organisme chargé de la surveillance de la qualité de l'air de la région de Los Angeles annonçait une concentration atmosphérique de 600 à 700 ppbv d'acide formique pour cette région (Hanst et al, 1982 et références incluses). C'était les toutes premières mesures de ce composé. Trente ans plus tard, avec des méthodes de mesure mieux contrôlées, les teneurs mesurées dans cette région se sont révélées être prés de quarante fois plus faible que celles précédemment citées (Hanst et al, 1982)!

Aujourd'hui, il existe deux types de méthodes permettant de mesurer les acides organiques dans l'atmosphère:

- les méthodes spectroscopiques (absorption infra-rouge avec un chemin optique de l'ordre du kilomètre et une sensibilité dans la gamme du ppbv (Hanst et al, 1982)).
- et les méthodes par piégeage.

Pour répondre à nos exigences liées au type de campagne de mesure envisagé, il fallait une technique de prélèvement répondant aux critères suivants:

- facilité de transport et d'installation sur le terrain,
- faible consommation électrique (panneaux solaires),
- capacité de fonctionner à basse température,
- grande sensibilité,
- et....faible coût!

Les méthodes spectroscopiques ont été dès lors éliminées, notre choix se portant sur les techniques par piégeage. Au cours de la dernière décennie, plusieurs techniques de collecte ont été développées. Cependant, toutes n'ont pas pu être testées de manière absolue. En 1986, sept équipes de scientifiques (Keene et al, 1989) ont effectué une campagne d'intercomparaison des principales méthodes de piégeage des acides formique et acétique existantes, afin d'évaluer la validité de ces différentes techniques (Tableau 3.1).

A l'issue de ce travail, il a été conclu que seules les techniques de la chambre à brouillard et des dénudeurs semblent ne pas présenter d'artéfacts de mesure. Pour la chambre à brouillard, ces résultats confirmaient les travaux de Talbot et al. (1988). Ceci nous a incité à développer ces deux méthodes de collecte au L.G.G.E..

Méthode de piégeage testée	Technique d'analyse
Condensation (Farmer et Dawson, 1982)	C.I.
Filtres cellulose imprégnés avec K_2CO_3	C.I.E.
Filtres cellulose imprégnés avec Na_2CO_3	C.I.
Filtres quartz imprégnés avec NaOH	C.I.
Filtres nylon	C.I.
Chambre à brouillard (Cofer et al, 1985)	C.I.
Tubes dénudeurs enduits avec NaOH	C.I. pour HCOOH et C.I.E. pour CH_3COOH
"Chromosorb103 GC resin" (Haynes, 1979)	C.I.E.

Tableau 3.1: *Systèmes de collecte des acides organiques intercomparés et techniques analytiques employées (C.I.: Chromatographie ionique; C.I.E.: Chromatographie ionique d'exclusion)(d'après Keene et al, 1989).*

4.2- Prélèvement des acides organiques par tubes dénudeurs.

4.2.1- Principe et calcul de l'efficacité théorique.

Basé sur la différence de diffusivités entre gaz et aérosols, le tube dénudeur permet de piéger de manière sélective une espèce gazeuse donnée. Pour cela, les parois internes du tube sont enduites d'un réactif absorbant les molécules du gaz étudié. Les parois représentent alors des puits théoriquement parfaits pour le gaz considéré. Avec un écoulement laminaire, l'aérosol est entrainé à l'extérieur des tubes par le flux gazeux. Afin d'éviter le dépôt de particules par gravité sur les parois des tubes dénudeurs, ceux-ci sont positionnés verticalement. Le verre (dans notre étude) et parfois l'inox sont les deux matériaux de fabrication des tubes utilisés.
Lors d'un prélèvement atmosphérique, l'efficacité, définie par la relation (3.6), est un paramètre essentiel:

$$E = (c_e - c_s)/c_e \times 100 \quad (3.6)$$

où E est l'efficacité exprimé en %,
c_e est la concentration de l'espèce gazeuse diffusante à l'entrée du tube,
et c_s est la concentration à la sortie du tube.

Dans le cas des tubes dénudeurs, cette efficacité est contrôlée à la fois par: la géométrie de ces derniers, le débit du courant gazeux et le coefficient de diffusion du gaz. Afin de calculer l'efficacité théorique des tubes dénudeurs, Gormley et Kennedy (1949) ont résolu l'équation de continuité appliquée à la diffusion d'un gaz, en écoulement laminaire, dans un tube cylindrique:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}-\frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial z}(uc)=0 \qquad 3(7)$$

où c est la concentration au point de coordonnées cylindriques (r,θ,z),

D est le coefficient de diffusion du gaz,

u est la vitesse du gaz au point situé à une distance r de l'axe,

$u=\frac{2Q}{\pi R^4}\left(R^2-r^2\right)$ où R est le rayon du tube et Q le débit du courant gazeux traversant le tube dénudeur.

Pour résoudre cette équation, les auteurs supposent que:

- l'écoulement du gaz est laminaire,
- toutes les molécules de gaz atteignant les parois internes du tube sont absorbées par l'enduit, autrement dit pour r=R on a c=0,
- et enfin pour z=0 on a $c=c_e$.

Ils aboutissent alors à l'équation de "Gormley-Kennedy", solution de l'équation (3.8):

$$\frac{c_s}{c_e}=0{,}8191e^{-7{,}314x}+0{,}0975e^{-44{,}6x}+0{,}0325e^{-114x}+\ldots \quad (3.8)$$

avec $x=\frac{\pi LD}{2Q}$, L étant la longueur du tube.

Dans le cas d'un tube cylindrique, l'efficacité du prélèvement va donc dépendre de la longueur du tube dénudeur, du coefficient de diffusion du gaz étudié et du débit d'air. L'équation (3.8) montre que pour obtenir une bonne efficacité avec un tube d'une dizaine de centimètres, il faut pomper à des débits de l'ordre du $cm^3.s^{-1}$ (soit 3,6 $l.h^{-1}$) ce qui rend difficile leur utilisation dans les sites propres (limite de détection trop élevée pour un temps de pompage imposé). Possanzini et al. (1983) ont alors adopté une nouvelle géométrie pour leurs tubes dénudeurs: les tubes annulaires. Ils sont constitués de deux cylindres coaxiaux de même longueur, l'air s'écoule alors dans l'espace séparant les deux parois. L'équation théorique a été résolue pour cette géométrie par Winiwarter (1989). Il aboutit à la relation (3.9) en émettant les mêmes hypothèses que Gormley et Kennedy et en supposant que la concentration du gaz est nulle sur la paroi du cylindre interne:

$c_s/c_e = B_0(k)\exp(-ß_0^2(k)x) + B_1(k)\exp(-ß_1^2(k)x) + B_2(k)\exp(-ß_2^2(k)x) + \ldots$ (3.9)

avec $k = d_i/d_e$ où d_i est le diamètre du cylindre intérieur, d_e le diamètre du cylindre extérieur et $x=\frac{\pi LD(d_e+d_i)}{2(d_e-d_i)Q}$. Les valeurs B_n et $ß_n$ sont données dans le tableau 3.2.

On observe donc que l'efficacité des tubes annulaires est fonction des mêmes paramètres que dans le cas de tubes cylindriques et dépend de plus du rapport d_i/d_e. L'avantage de cette géométrie est double par rapport à la géométrie cylindrique:

- d'une part, pour un tube de même longueur, elle permet de travailler à des débits beaucoup plus importants,

- et d'autre part, la capacité du tube, c'est à dire la quantité totale de molécules pouvant être absorbée sur les parois du tube dénudeur, est plus importante.

k	0	0.05	0.1	0.25	0.5	0.667	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	1
$ß_0$	2.704	3.493	3.610	3.765	3.851	3.872	3.878	3.88	3.882	3.883	3.884	3.883
$ß_1$	6.678	7.906	8.086	8.315	8.436	8.465	8.473	8.477	8.479	8.48	8.481	-
$ß_2$	10.68	12.31	12.56	12.87	13.03	13.07	13.08	13.09	13.09	13.09	13.09	13.09
$ß_3$	-	16.71	17.02	17.42	17.63	17.68	17.7	17.7	17.71	17.71	17.71	-
B_0	0.819	0.879	0.889	0.9	0.908	0.91	0.91	0.91	0.911	0.911	0.911	0.91
B_1	0.097	0.036	0.026	0.012	0.003	0.001	0.001	0	0	0	0	-
B_2	0.032	0.044	0.046	0.05	0.052	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
B_3	-	0.006	0.005	0.002	0.001	0	0	0	0	0	0	-

Tableau 3.2: *B_n et $ß_n$ pour des valeurs de k données (d'aprés Winiwarter, 1989).*

Nous avons utilisé des tubes annulaires mis au point par Rosenberg et al (1988). D'aprés les caractéristiques géométriques de ces tubes (Figure 3.3), nous avons k=0.667. Nous pouvons donc calculer l'efficacité théorique de nos tubes pour HCOOH et CH_3COOH, les coefficient de diffusion de ces gaz étant respectivement égaux à 0,153 $cm^2.s^{-1}$ et 0,124 $cm^2.s^{-1}$ (Lugg, 1968) et Q étant d'environ 2 $l.min^{-1}$. On obtient alors une efficacité théorique de 100%.

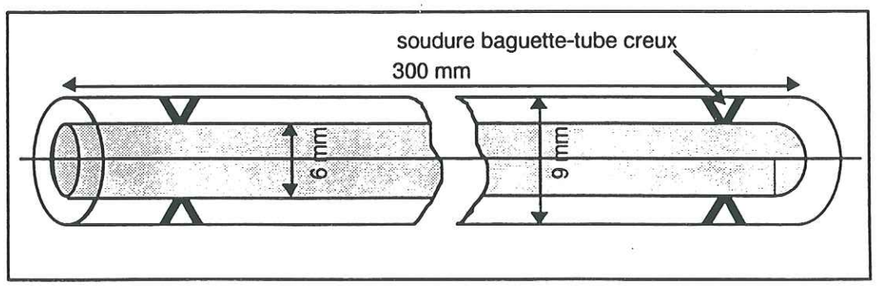


Figure 3.3: *Géométrie des tubes dénudeurs utilisés dans ce travail (d'après Silvente, 1993).*

4.2.2- Choix de l'enduit absorbant

Différents réactifs peuvent être utilisés pour absorber HCOOH et CH_3COOH sur les parois d'un tube dénudeur. Il s'agit de choisir l'enduit ayant la sélectivité d'absorption la plus élevée possible et compatible avec la méthode analytique de mesure employée après sur la collecte.

Les premières mesures d'acides organiques par dénudeurs ont été obtenues avec NaOH (Winiwarter et al, 1988). Mais des travaux ultérieurs (Rosenberg et al, 1988) ont montré que NaOH ne piégeait pas efficacement l'acide acétique à des concentrations de l'ordre de 100 à 500 nmol.m^{-3}. Rosenberg et al (1988) ont donc testé un autre revêtement, KOH, qui s'est révélé posséder une efficacité d'absorption supérieure à 95% (pour un débit de 9 l.min^{-1}, une température égale à 298 K et une pression d'une atm) à la fois pour l'acide formique et pour l'acide acétique. Notons que KOH est également utilisé pour absorber SO_2.

Dans un premier temps, au vu de ces études antérieures, nous avons décidé d'utiliser KOH comme enduit absorbant pour HCOOH et CH_3COOH. Mais notre outil analytique (la chromatographie ionique) n'étant pas le même que celui de l'équipe de Rosenberg (chromatographie ionique d'exclusion), nous nous sommes heurtés à des difficultés analytiques. Les limites de détection de la chromatographie ionique sont bien inférieures à celles de la chromatographie ionique d'exclusion. Nous avons donc employé un autre enduit, Na_2CO_3, comme le suggérait l'étude très récente de Norton (1992). Na_2CO_3 est également utilisé pour le prélèvement d'HNO_3 (Ferm, 1986).

4.2.3- Préparation des tubes dénudeurs.

L'état de surface des tubes dénudeurs doit être en parfait état afin que l'enduit se dépose de façon très uniforme sur les parois internes du tube. Voici le protocole de nettoyage que nous avons adopté:

- rinçages à l'eau ultra pure (résistivité: 18 MΩcm),
- passage au bain aux ultrasons rempli d'eau ultra pure,
- rinçage à l'eau ultra pure.

L'étape de conditionnement (dépôt de l'enduit) des tubes se déroule sous hotte à flux laminaire, juste avant le prélèvement, de la manière suivante:

- préparation d'une solution de Na_2CO_3 10^{-2} M,
- rinçage d'un tube à l'eau ultra pure,
- pose d'un bouchon préalablement lavé à l'eau ultra pure et passé aux micro-ondes, sur une extrêmité du tube,
- remplissage du tube à l'aide d'une seringue, avec la solution Na_2CO_3 10^{-2}M,
- pose du deuxième bouchon sur l'autre extrêmité du tube,
- attente d'au moins 5 minutes,
- vidange de l'excés de Na_2CO_3.

Le tube est ensuite séché à l'aide du système suivant (Figure 3.4):

- une bouteille d'azote N60,

- un piège à charbons actifs Whatman,
- un piège à particules (porosité : 0,1µm) Whatman,
- un tube en téflon lavé comme les bouchons.

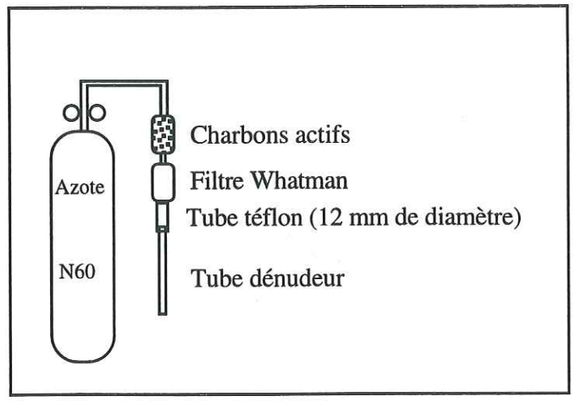


Figure 3.4: *Système de séchage des tubes dénudeurs.*

Une fois sec, le tube est immédiatement protégé de l'atmosphère extérieure à l'aide de deux bouchons propres, et mis dans du papier aluminium pour éviter toute dégradation du revêtement par le rayonnement lumineux.

4.2.4- Extraction des tubes dénudeurs.

A la fin du prélèvement, la procédure d'extraction s'effectue sous hotte laminaire au laboratoire comme suit:

- débouchage d'une extrêmité,
- injection de 5ml d'eau ultra pure dans le tube,
- rebouchage du tube,
- manipulation du dénudeur afin de faire passer l'eau sur toute la surface interne du tube pour lessiver la totalité de l'enduit,
- transvasement de la solution d'extraction dans un pilulier propre,
- analyse de la solution.

4.2.5- Analyse des tubes dénudeurs.

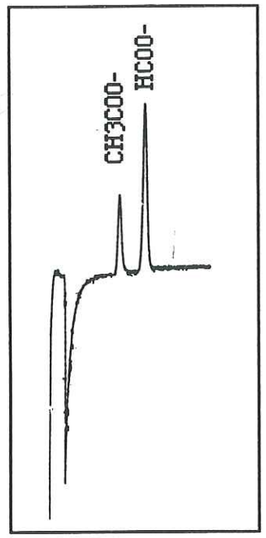
Notre objectif étant limité à la détection unique des ions formiate et acétate, nous avons analysé nos échantillons sur le chromatographe 2010i.

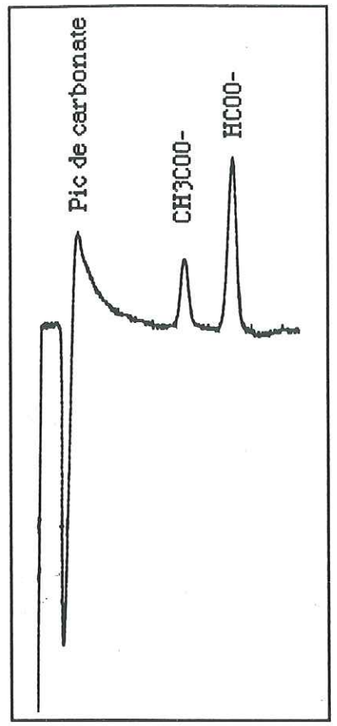
Nous avons adapté à nos propres exigences, les conditions d'analyse des anions mineurs mises au point au L.G.G.E. par C. Feniet (1990) (Tableau 3.3). Pour cela, nous avons remplaçé la colonne de préconcentration par une boucle d'injection.

	CH_3COO^- et $HCOO^-$
Module d'injection de l'échantillon	Boucle
Colonne de séparation	AS4A 4 x 250 mm
Eluant	0,5mM $NaHCO_3$
Débit	2 $ml.min^{-1}$
Colonne de neutralisaton	AMMS
Régénérant	15mM H_2SO_4
Mode d'écoulement du régénérant	3 psi de N_2
Volume d'injection	500µl

Tableau 3.3: *Conditions d'analyse de l'extrait des tubes dénudeurs sur le chromatographe DIONEX 2010i.*

En effet, l'enduit déposé sur les parois internes des tubes, Na_2CO_3, est le même produit que celui jouant le rôle d'éluant en chromatographie ionique. Avec un éluant d'une concentration de 0,5mM en $NaHCO_3$, les acides acétique et formique sortent relativement rapidement (en 4 minutes environ, Figure 3.5). Na_2CO_3 qui possède une force d'élution trés supérieure à $NaHCO_3$, est présent à une concentration de l'ordre de 0,25mM dans la solution d'extraction. Si nous utilisons une colonne de préconcentration (qui fonctionne sur le même principe que la colonne de séparation), les anions faiblement retenus (dont HCOOH et CH_3COOH) vont traverser la colonne de préconcentration trop rapidement sans avoir eu le temps d'atteindre le circuit de la colonne de séparation. L'importance de ce phénomène dépendra, non seulement de la concentration en carbonate de sodium mais également de la quantité d'ions présents dans l'échantillon. L'emploi d'une colonne de préconcentration est donc à proscrire absolument dans de tel cas, nous avons donc utilisé une boucle d'injection. L'aspect des chromatogrammes est légèrement modifié par la présence de carbonate dans l'échantillon, on observe un élargissement des pics (Figures 3.5 et 3.6). Il est donc nécessaire d'étalonner dans une matrice de Na_2CO_3 lors de nos séances d'analyses (Figures 3.7). Les paramètres d'étalonnage sont indiqués dans le tableau 3.4, un exemple de droites obtenues est indiqué en annexe 3.





Figures 3.5 et 3.6: *Chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS4A.*
Chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS4A dans une matrice de carbonate.
$HCOO^-$: 50 $ng.g^{-1}$ et CH_3COO^-: 50 $ng.g^{-1}$.

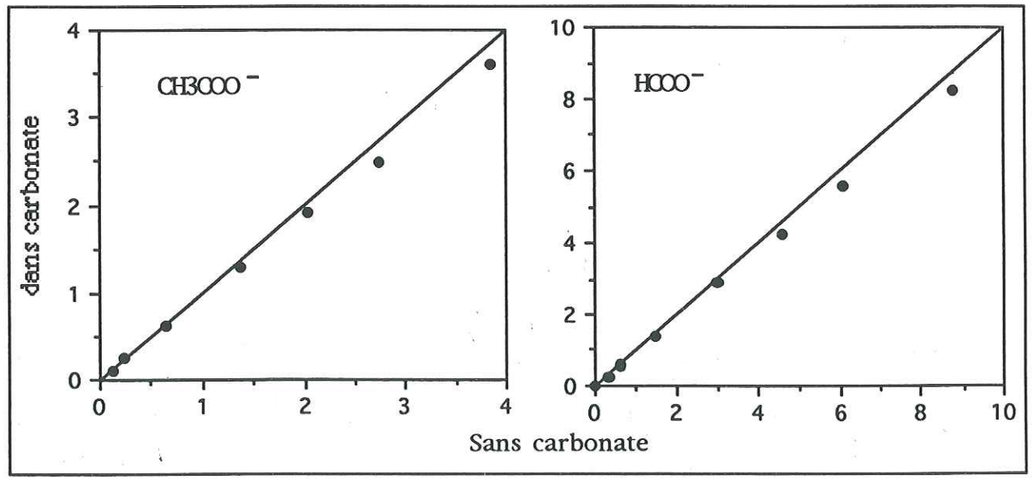


Figure 3.7: *Comparaison des surfaces calculées par un intégrateur pour un même étalon dans une matrice de carbonate et dans l'eau (gamme de concentration: de 10 à 300 $ng.g^{-1}$).*

	Gamme d'étalonnage ($ng.g^{-1}$)	Erreur ($ng.g^{-1}$)	Limite de détection ($ng.g^{-1}$)
CH_3COO^-	0 - 300	9,6	0,5
$HCOO^-$	0 - 300	4,8	0,1

Tableau 3.4: *Paramètres d'étalonnage lors de l'analyse des tubes dénudeurs. La limite de détection correspond à la quantité de soluté produisant un rapport signal sur bruit de 5.*

4.2.6- Maitrise des problèmes de contaminations.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2, mesurer des traces d'acides organiques sans introduire de contamination reste extrêmement délicat. Dans le cas de l'acide acétique, malgré nos multiples précautions, nous n'avons pas réussi à abaisser le "blanc" en deçà d'un certain seuil. En effet pour CH_3COOH, les blancs (obtenus en appliquant le protocole de préparation des tubes puis en les analysant immédiatement sans avoir pompé d'air) sont toujours restés trés élevés et surtout extrêmement variables (de quelques dizaines à plusieurs centaines de $ng.g^{-1}$). Nous avons essayé d'identifier l'étape au cours de laquelle intervenait la plus grande source de contamination. Pour cela, nous avons analysé la solution de récupération de quatre tubes dénudeurs avant l'étape de séchage puis, de huit autres aprés les avoir séché en testant deux systèmes de séchage différents (Tableaux 3.5 et 3.6). Au vu de ces résultats, plusieurs remarques s'imposent:

$HCOO^-$ ($ng.g^{-1}$)	
Tubes dénudeurs non séchés.	1,6 ± 0,8
Tubes séchés avec une ligne composée d'une bouteille d'azote N60 et d'un tube téflon.	5,2 ± 1,7
Tubes séchés avec une ligne composée d'azote N60 + charbons actifs + piège à particules + tube téflon.	3,0 ± 1,6

Tableau 3.5: *Tests de propreté en formiate des tubes dénudeurs en fonction du système de séchage utilisé au cours de leur préparation.*

$CH3COO^-$ ($ng.g^{-1}$)	
Tubes dénudeurs non séchés.	11,3 ± 9,6
Tubes séchés avec une ligne composée d'une bouteille d'azote N60 et d'un tube téflon.	93,4 ± 24,4
Tubes séchés avec une ligne composée d'azote N60 + charbons actifs + piège à particules + tube téflon.	564,7 ± 665,0

Tableau 3.6: *Tests de propreté en acétate des tubes dénudeurs en fonction du système de séchage utilisé au cours de leur préparation.*

En ce qui concerne l'acide formique:

Le niveau des blancs (inférieur à 5 $ng.g^{-1}$) et la reproductibilité obtenus avec la ligne de séchage comportant un piège à charbons actifs et un piège à particules semblent tout à fait acceptables.

Pour ce qui est de l'acide acétique:

La variabilité des concentrations obtenues ainsi que le niveau de ces dernières (plusieurs centaines de $ng.g^{-1}$) représentent un obstacle important à l'obtention de mesures correctes, pour l'acide acétique en atmosphère de bruit de fond, avec de faible pas de temps. En effet, afin de mieux fixer les idées, signalons par exemple, qu'une heure de prélèvement dans une atmosphère dont la concentration en acide acétique serait de 300 pptv, équivaudrait à mesurer une vingtaine de $ng.g^{-1}$ seulement dans la solution d'extraction des tubes dénudeurs!

Il est clairement établi que la plus importante source de contamination survient au moment du séchage du tube.

Les ajouts du piège à charbons actifs et du filtre à particules sur la ligne de séchage paraissent augmenter cette contamination. Cela provient sans doute du fait que les capsules filtrantes sont constituées de plastique.

4.3- Prélèvement de composés gazeux à l'aide d'une chambre à brouillard.

Notre chambre à brouillard a été usinée par un verrier d'après un modèle mis au point au Centre de Recherches Atmosphériques de Campistrous (Lacaux et Pham Van Dinh, communication personnelle).

4.3.1- Principe.

Basé sur le transfert des espèces solubles entre une phase gaz et une phase liquide, le principe de la chambre à brouillard est le suivant (Figure 3.8): L'air est pompé à travers un capillaire, dans une chambre en verre.

Par effet Venturi, un second capillaire pompe de l'eau présente dans la chambre. Par impaction, l'eau et l'air sortant de ces deux capillaires forment un brouillard composé de fines gouttelettes d'eau. L'importante surface d'échange air/eau générée par ce brouillard rend très efficace la solubilisation des gaz dans la phase liquide. Une colonne à distiller

positionnée au-dessus de la chambre permet le reflux des gouttelettes dans celle-ci et limite ainsi les pertes d'eau du système. Enfin, afin de piéger uniquement les gaz dans la chambre, un filtre téflon de porosité 1µm est placé à l'entrée du montage et bloque les aérosols.

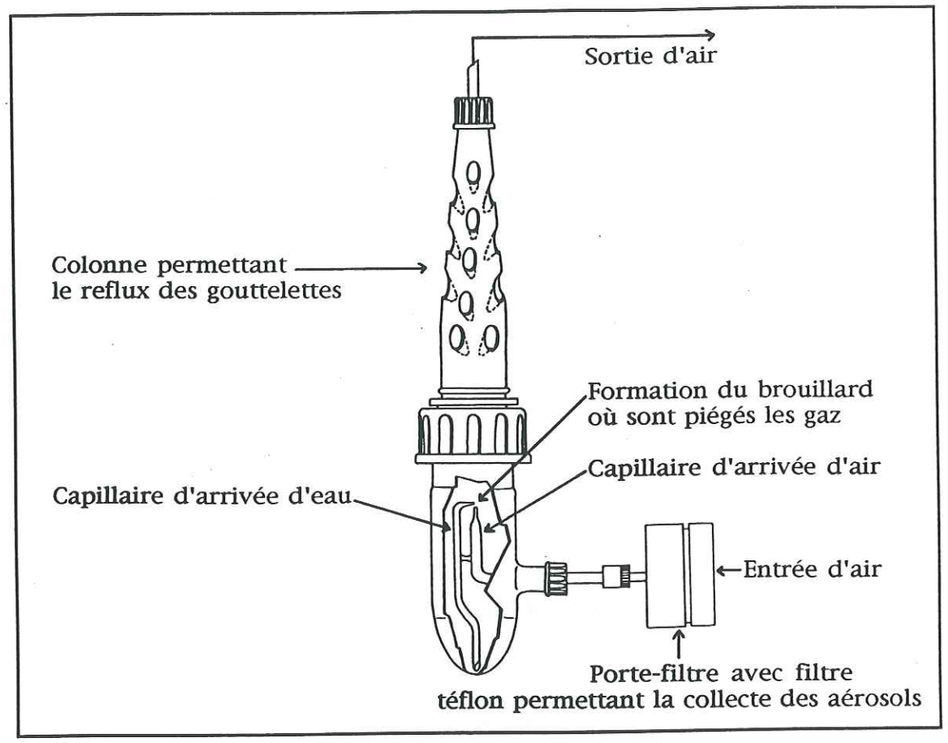


Figure 3.8: *Schéma d'une chambre à brouillard*

Cette technique a déjà été mise au point pour un certain nombre d'espèces gazeuses, comme notamment HCOOH et CH_3COOH (Talbot et al, 1988), l'acide nitrique (HNO_3) (Talbot et al, 1990) et le dioxyde de soufre (SO_2)(Klemm et Talbot, 1991; Merle d'Aubigné, 1994). Dans ce dernier cas, aprés avoir été piégé, SO_2 est ensuite oxydé en sulfate par l'ajout, dans la solution d'extraction, de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique. Des tests préliminaires ont également été effectués concernant le formaldéhyde (H_2CO) (Cofer et Edahl, 1986), l'analyse se fait alors par HPLC (chromatographie liquide haute pression) avec une détection par photométrie ultra violet. Cofer et al (1985) ont également testé la faisabilité de la chambre à brouillard sur HCl et NH_3. Plusieurs autres composés gazeux restent également susceptibles d'être piégés efficacement à l'aide de cette technique, on peut penser par exemple à HBr, HI ou encore le péroxyacétylnitrate (PAN).

4.3.2- Déroulement d'un prélèvement et description du montage.

Un filtre téflon de porosité 1 µm (Millipore S.A.) est monté sur son support en polystyrène cristal, préalablement rinçé à l'eau ultrapure. Avant chaque prélèvement, les chambres à brouillard sont nettoyées selon le protocole suivant:

- 3 lavages à l'eau ultrapure des 2 parties en verre composant la chambre,
- lavage à l'alcool de l'extérieur du rodage du vigreux,
- rinçage de l'intérieur du vigreux à l'eau ultrapure en prenant garde de ne pas réhumidifier la partie extérieure,
- dernier rinçage de la partie basse de la chambre,
- puis remplissage de celle-ci avec la quantité d'eau ultrapure désirée,
- assemblage des deux parties en verre.

La jonction en téflon liant les deux chambres est également rinçée à l'eau ultrapure entre chaque prélèvement. Les chambres ainsi prêtes à l'emploi sont alors fixées sur la ligne de prélèvement.

A la fin de la collecte, on procéde de la manière suivante:

- ouverture de la chambre à brouillard,
- récupération de l'eau à analyser, à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille en inox,
- stockage de cette eau dans un flacon Schott "propre".

La température de l'air ambiant, le compteur volumétrique, la pression ainsi que la perte de charge de notre circuit sont relevés au début et à la fin de chaque échantillonnage. La Figure 3.9 représente une ligne de prélèvement par chambre à nébuliser.

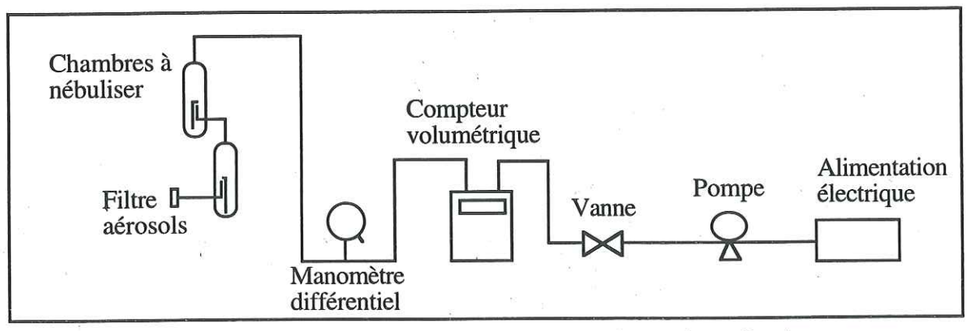


Figure 3.9: *Ligne de prélèvement des chambres à brouillard.*

Il faut noter que lors de notre première campagne de terrain en Autriche, nous fonctionnions avec une seule chambre à nébuliser, et un filtre téflon à la sortie de la chambre (identique au filtre d'entrée) afin de limiter les pertes en eau. Le protocole de nettoyage de la chambre et de récupération de l'eau été aussi légèrement différent de celui décrit précedemment. Nous n'utilisions pas d'alcool pour sécher le rodage et de seringue pour récupérer l'échantillon. Ces modifications ont été appliquées ultérieurement car elles permettaient de baisser les limites de détection.

Notre objectif principal au début de ce travail, était d'établir un protocole expérimental adapté à la mesure des acides organiques en région de bruit de fond. Comme nous l'avons déjà mentionné, la collecte et l'analyse des acides carboxyliques exigent des protocoles analytiques extrêmement rigoureux. Les problèmes d'éventuelles contaminations d'une solution en chlorure ou en nitrate sont moins difficiles à maîtriser. De ce fait, nous avons pu vérifier (qualité des blancs obtenus) que le protocole expérimental développé pour la collecte des acides organiques présents dans l'atmosphère était également adapté à la collecte de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique.

4.3.3- Stockage des échantillons.

Plusieurs études ont montré que les acides organiques contenus dans les eaux de pluie et conservés en phase liquide, pouvaient subir une dégradation liée à l'activité microbienne (Galloway et al, 1982; Keene et al, 1983; Herlihy et al, 1987; ...). Pour combattre l'action des bactéries, les auteurs préconisent l'ajout de chloroforme dans les solutions à conserver.

Entre les problèmes de contaminations (cf paragraphe 2) et de destruction bactérienne, il était important de nous assurer de la stabilité des teneurs en acides organiques dans nos échantillons, durant toute la période qui sépare le prélèvement de l'analyse. Nous avons donc procédé à un test de différents modes de stockage. Ce test a été réalisé pour un temps de stockage de trois mois et demi environ. Cette durée correspond au temps maximum s'écoulant entre un prélèvement et une analyse.

Nous avons préparé dans une bouteille SCHOTT propre, un litre de solution contenant une dizaine de $ng.g^{-1}$ d'acide acétique et d'acide formique, que nous avons réparti dans une soixantaine de flacons SCHOTT de 50 ml et 25 ml. Nous avons mis une quinzaine de ml de cette solution dans chacun de ces récipients. Ce volume a été choisi car il correspond grossièrement au volume récupéré dans la chambre à brouillard aprés un prélèvement. Nous avons ensuite rajouté dans trente flacons 50 µl de chloroforme ($CHCl_3$), et nous avons

simulé l'ajout de $CHCl_3$ dans les autres flacons, afin de ne pas introduire un biais, dû à des manipulations différentes, dans notre test.

Nous avons alors séparé les flacons en quatre groupes correspondant à quatre modes de stockage:

Premier groupe:	Stockage à température ambiante (dans notre laboratoire) sans ajout de $CHCl_3$ (état liquide).
Deuxième groupe:	Stockage à température ambiante avec ajout de $CHCl_3$ (état liquide).
Troisième groupe:	Stockage en chambre froide (T= -10°C) sans ajout de $CHCl_3$.
Quatrième groupe:	Stockage en chambre froide avec ajout de $CHCl_3$.

Le jour de la préparation de ce test, trois flacons de chaque série ont été analysés, de la même manière d'autres séries ont été analysées 1, 2 et 3,5 mois plus tard.

Au vu des résultats (Figures 3.10 et 3.11) nous pouvons conclure que parmi les conditionnements testés, seul le stockage à température ambiante sans ajout de chloroforme est à proscrire. Dans ce cas, pour l'acide formique, nous retrouvons le résultat des études antérieures (consommation de l'acide formique au cours du temps), confirmant l'hypothèse de l'activité biologique. En revanche, pour les teneurs en acide acétique, l'augmentation au cours du temps observée, implique que s'il y a destruction bactérienne ce phénomène demeure négligeable devant une contamination du type de celles évoquées au paragraphe 2.

D'autre part, il est important de signaler que l'introduction de $CHCl_3$ dans nos échantillons provoque une contamination en ions chlorures. Les prélèvements stockés avec du chloroforme ne peuvent donc pas fournir de données fiables sur HCl.

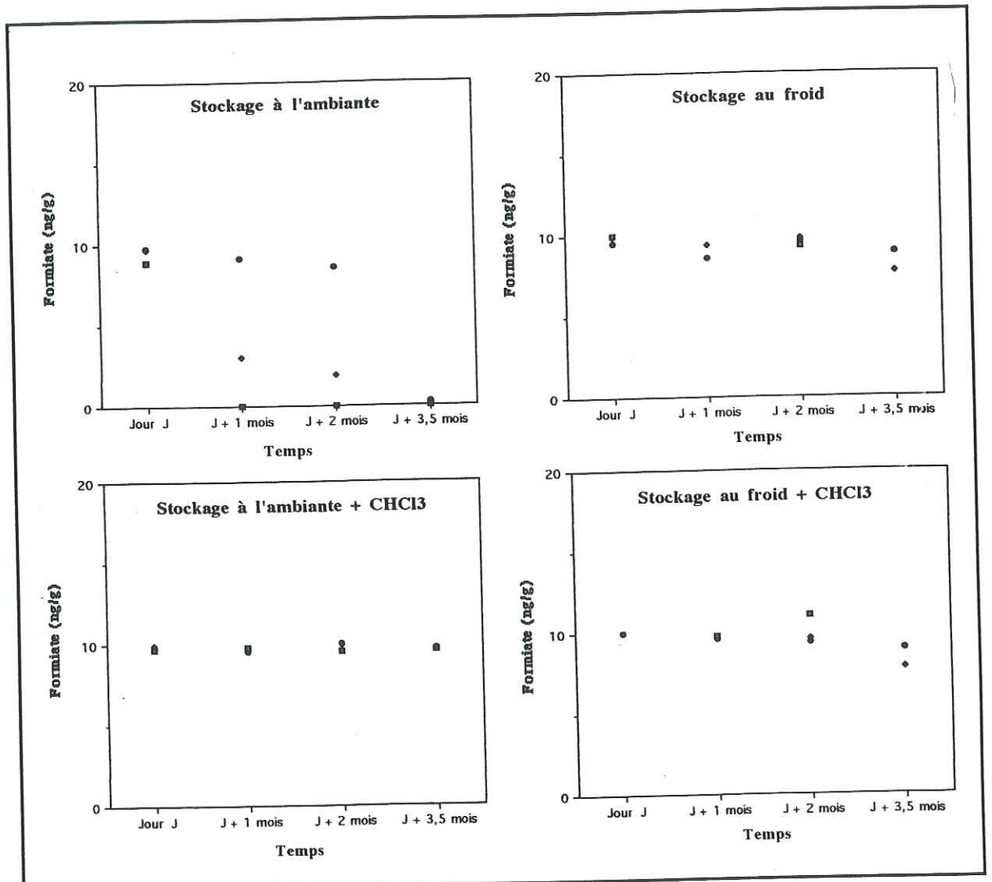


Figure 3.10: *Tests de stabilité au cours du temps de la concentration en ion formiate en fonction du mode de conditionnement de l'échantillon.*

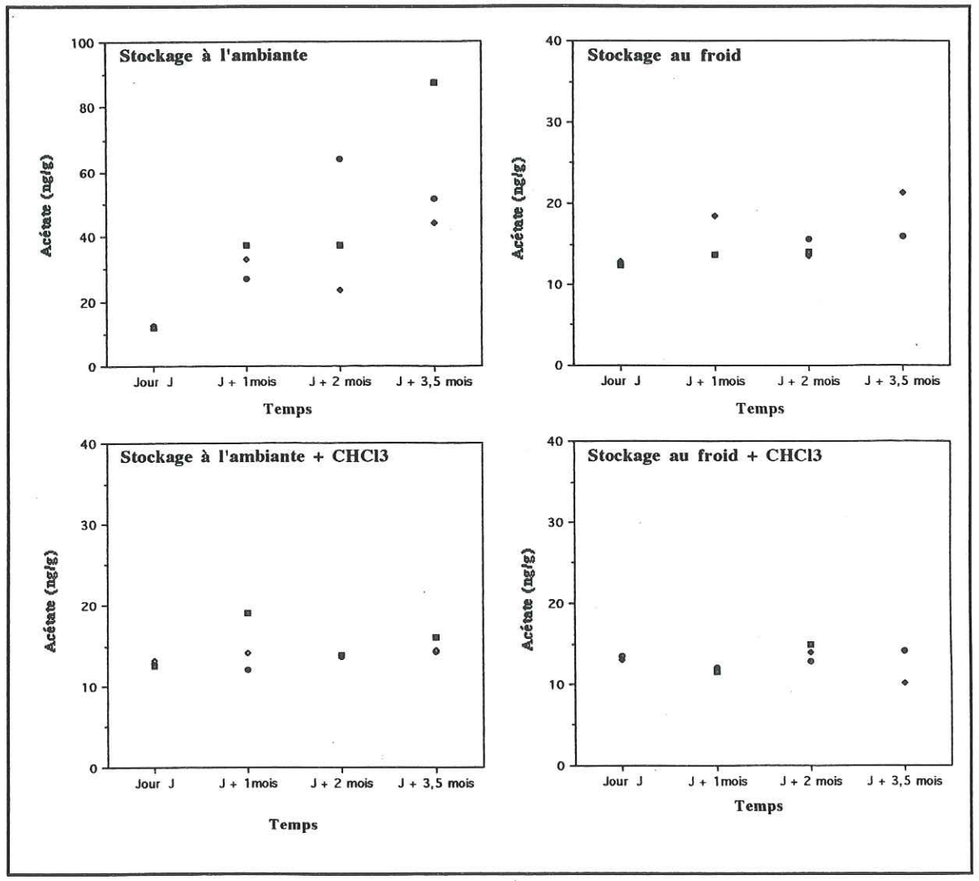


Figure 3.11: *Tests de stabilité au cours du temps de la concentration en ion acétate en fonction du mode de conditionnement de l'échantillon.*

4.3.4- Analyse.

Les échantillons prélevés ont été analysés soit avec le chromatographe 2010i soit avec le 4000i. Tous les prélèvements pour lesquels nous voulions obtenir en plus des acides organiques, les concentrations en HCl et HNO_3 ont été passés sur le 4000i. Le tableau 3.7 indique le chromatographe utilisé selon l'origine de l'échantillon.

	Chromatographe
Autriche	4000i
Groënland	4000i
Région grenobloise	2010i
Test de stockage	4000i
Autres tests	2010i

Tableau 3.7: *Modèles de chromatographe ayant servi au analyse en fonction du type d'échantillon.*

Les conditions opératoires sont mentionnées dans le tableau 3.8 ci-dessous. Les paramètres d'étalonnage sont indiqués dans le tableaux 3.9 et un exemple de chromatogrammes est donné Figures 3.12 et 3.13.

ANIONS	Modèle 2010i	Modèle 4000i
Espèces analysées	CH_3COO^- et $HCOO^-$	F^-, CH_3COO^-, $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$
Colonne de préconcentration	TAC-1	TAC-1
Colonne de garde		AG5
Colonne de séparation	AS4A	AS5
Eluant	0,5 mM $NaHCO_3$	0,5 à 30 mM de NaOH
Débit de l'éluant	2 $ml.mn^{-1}$	1,8 $ml.mn^{-1}$
Régénérant	15 mM H_2SO_4	25 mM H_2SO_4
Module de régénération	AMMS	AMMS
Mode d'écoulement du régénérant	3 psi de N_2	5 psi d'He
Volume d'injection	2,5 ml	5 ml

Tableau 3.8: *Conditions d'analyse des échantillons obtenus avec la chambre à brouillard.*

	Gamme d'étalonnage ($ng.g^{-1}$)		Erreur ($ng.g^{-1}$)		Limite de détection ($ng.g^{-1}$)	
	2010i	4000i	2010i	4000i	2010i	4000i
F^-	-	0,12 - 2	-	0,07	-	0,03
CH_3COO^-	0 - 60	2,4 - 40	2,1	2,4	0,5	0,6
$HCOO^-$	0 - 60	2,4 - 40	2,8	0,6	0,1	0,2
$CH_3SO_3^-$	-	0,3 - 5	-	0,5	-	0,25
Cl^-	-	7,2 - 120	-	2,9	-	0,5
NO_3^-	-	4,8 - 80	-	2,1	-	1,5
SO_4^{2-}	-	7,2 - 120	-	7,2	-	1,5
$C_2O_4^{2-}$	-	0,3 - 5	-	0,1	-	0,5

Tableau 3.9: *Paramètres d'étalonnage pour les anions.*

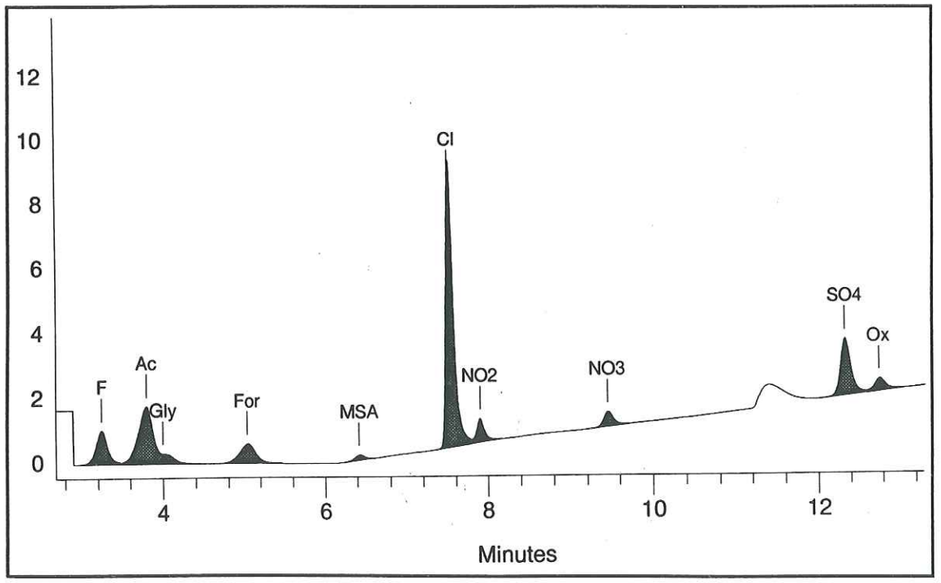


Figure 3.12: *Chromatogramme obtenu avec une colonne AS5.*
F^-: 0,4 $ng.g^{-1}$, CH_3COO^-: 4 $ng.g^{-1}$, $OHCH_2CO_2^-$: 1 $ng.g^{-1}$, $HCOO^-$: 5 $ng.g^{-1}$, $CH_3SO_3^-$: 2 $ng.g^{-1}$, Cl^-: 20 $ng.g^{-1}$, NO_3^-: 60 $ng.g^{-1}$, SO_4^{2-}:40 $ng.g^{-1}$, $C_2O_4^{2-}$: 1 $ng.g^{-1}$.

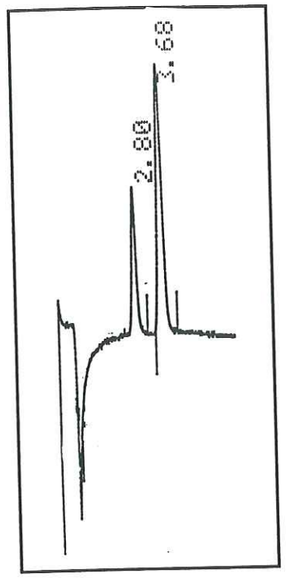


Figure 3.13: *Chromatogramme obtenu avec une colonne AS4A.*
$HCOO^-$: 15 ng.g^{-1}, $CH3COO^-$: 15 ng.g^{-1}.

4.3.5- Maitrise des problèmes de contaminations:

Comme pour les tubes dénudeurs, il fallait tester la fiabilité de cette nouvelle technique de prélèvement. Pour cela, nous avons réalisé deux types d'expériences:

- le premier, avait pour but de s'assurer que notre montage ne représentait pas une source de contamination nuisible à la qualité de nos mesures. Pour estimer l'importance de ce problème potentiel, nous avons fait une série de test en pompant de l'azote N60.

- le deuxième, avait comme objectif de répondre à la question suivante: "Un phénomène d'adsorption des acides organiques à la surface du tube téflon positionné à l'entrée de la chambre, peut-il être à l'origine d'erreur dans nos résultats?"

Expériences avec l'azote N60:
Nous avons effectué des tests en pompant de l'azote sur des périodes de temps différentes (0, 30 et 60 minutes). Les tableaux 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13 résument les résultats obtenus.

Le test effectué sans pomper nous permet de quantifier la contamination provenant des diverses manipulations de la chambre, à une dizaine de ng de formiate et à 44,6 ± 8,9 ng d'acétate pour 19 ml d'eau. Cela équivaut à mesurer par chromatographie ionique 0,5 ng.g^{-1} de formiate et 2,4 ± 0,4 ng.g^{-1} d'acétate dans notre échantillon.

$HCOO^-$ (ng)			
Temps de pompage (min) de l'azote N60	0 (n=1)	30 (n=3)	60 (n=1)
Masse de formiate récupérée dans l'eau de la 1ère chambre à nébulisation.	9,6	22,8 ± 3,3	22,6
Masse de formiate récupérée dans la 2ème chambre.	10,7	21,5 ± 1,3	18,9

CH_3COO^- (ng)			
Temps de pompage (min) de l'azote N60	0	30	60
Masse d'acétate (ng) récupérée dans l'eau de la 1ère chambre à nébulisation.	53,5	42,9 ± 2,3 (n=2)	30,6
Masse d'acétate (ng) récupérée dans la 2ème chambre.	35,6	45,8 ± 4,4 (n=3)	49,0

Tableaux 3.10 et 3.11: *Tests de propreté en formiate et acétate de la ligne de prélèvement par chambres à nébuliser.*

Nous observons que lorsque la durée de pompage passe à 30 minutes, à un débit de l'ordre de 6,5 l.min^{-1}, la quantité de formiate mesurée s'élève aussi bien dans la première que dans la deuxième chambre, pour atteindre en moyenne 22,2 ± 2,6 ng (gamme de concentrations: de 1,1 à 1,8 ng.g^{-1}). En revanche nous n'observons pas d'augmentation en ce qui concerne l'acétate (gamme des teneurs: 2,4 à 3,2 ng.g^{-1}). A ce stade, nous pouvions nous demander si nous mesurions la concentration en acide formique contenu dans l'azote N60 (ce qui aurait voulu dire que nous avions une mauvaise efficacité de piégeage de la première chambre) ou s'il s'agissait d'un "blanc". En trouvant 20,75 ± 1,85 ng de formiate après avoir pompé une heure (1,2 à 1,7 ng.g^{-1} mesurées) nous pensons que cette quantité, relativement constante par rapport aux expériences précédentes, correspond en fait au nettoyage du système.

Nous avons ensuite testé la propreté de la chambre à brouillard après une période d'inutilisation, cela dans le but d'être certain que le tube téflon positionné à l'entrée du montage n'engendrait pas de contamination. Nous avons donc refait des tests le lendemain et le surlendemain du jour de ceux déjà effectués, en pompant pendant trente minutes l'azote N60 (Tableaux 3.12 et 3.13).

Le lendemain et le surlendemain, nous observons une trés légère hausse des teneurs obtenues pour le formiate dans la première chambre. Toutefois, celle-ci reste négligeable, le tube téflon ne semble donc pas relarguer d'acides organiques en quantité significative.

$HCOO^-$ (ng)	1er jour de test	lendemain	surlendemain
1ère chambre	22,8 ± 3,3	30,2	28,3
2èmechambre	21,5 ± 1,3	20,5	21,3

CH_3COO^- (ng)	1er jour de test	lendemain	surlendemain
1ère chambre	42,9 ± 2,3	58,8	46,2
2èmechambre	45,8 ± 4,4	55,3	39,5

Tableaux 3.12 et 3.13: *Tests de propreté en formiate et acétate de la ligne de prélèvement par chambres à brouillard après une période d'inutilisation de celle-ci.*

Il restait à vérifier la non existence de phénomènes d'adsorption à la surface du tube téflon. Pour cela, nous avons effectué deux séries de tests, l'une en chambre froide pour simuler les conditions de température du Gröenland et l'autre à température ambiante:

Test d'adsorption en chambre froide:
Nous avons fait des prélèvements sur une heure dans une chambre froide maintenue à une température de -10°C, en utilisant deux montages différents. L'un était composé d'un tube téflon de 2,5 mètres plaçé entre le filtre aérosols et l'entrée de la première chambre à nébulisation, alors que nous avons retiré ce tube téflon sur l'autre montage. Par manque de matériels, nous n'avons pu exécuter ces expériences en parallèle, elles ont donc étaient réalisées successivement. Il semble raisonnable de faire l'hypothèse que sur un laps de temps de quelques heures, les teneurs en acides organiques de l'atmosphère de la chambre froide sont restées constantes. Le tableau 3.14 synthétise nos résultats.

	Acide formique (ppbv)	Acide acétique (ppbv)
Avec tube téflon (2,5m)	0,260 ± 0,018	7,31 ± 0,07
Sans tube téflon	0,260 ± 0,018	7,52 ± 0,13

Tableau 3.14: *Tests d'adsorption des acides formique et acétique à la surface d'un tube téflon, dans une atmosphère à -10°C.*

Les résultats de ces expériences indiquent qu'en atmosphère froide, nos mesures ne sont pas perturbées par l'ajout d'un tube téflon à l'entrée du montage. Cependant, cette affirmation doit être nuançée. En effet, il peut arriver que du fluor soit désorbé par le téflon. Si la quantité de fluor est importante, la résolution chromatographique du pic d'acétate sera rendu difficile voire impossible. Nous conseillons donc, de toujours utiliser la plus petite longueur de tube téflon indispensable.

Test d'adsorption à température ambiante:
Nous avons réalisé le même test en atmosphère extérieure, la température était de 12°C. Cette fois-ci, nous prélevions les échantillons simultanéement à l'aide de deux lignes montées en parallèle. Pour éviter tout artéfacts au cours de cette expérience, nous avons monté, tour à tour, le tube téflon sur l'un puis l'autre des deux montages. Les résultats présentés dans le tableau 3.15 ci- dessous confirment les précédents.

	Acide formique (ppbv)	Acide acétique (ppbv)
Avec tube téflon (2,5m)	0,52 ± 0,02	1,29 ± 0,03
Sans tube téflon	0,54 ± 0,04	1,24 (*)

Tableau 3.15: *Tests d'adsorption des acides formique et acétique à la surface d'un tube téflon, dans une atmosphère à 12°C.((*): une seule valeur disponible).*

A la suite de cet ensemble de tests, nous avons conclu d'une part, qu'en pompant 15 à 30 secondes l'atmosphère étudiée nous obtenions un "blanc" de la méthode de prélèvement, et d'autre part, que nous pouvions utiliser du tube téflon (type FEP) à l'entrée de la chambre à brouillard sans engendrer d'artéfact dans nos mesures.

4.4- Etalonnage absolu et efficacité de collecte des deux méthodes.

Ne maîtrisant pas correctement les problèmes de contaminations en acétate lors des prélèvements par tubes dénudeurs, nous nous sommes servis de ce composé comme traçeur de contamination lors de l'étalonnage de la méthode pour l'acide formique.

4.4.1- Définitions des efficacités absolue et relative.

Au paragraphe 4.2.1. nous avons défini l'efficacité par la relation (3.6):

$$E = (c_e - c_s)/c_e \times 100$$

A partir de cette relation, il est en fait possible de définir l'efficacité d'une technique de collecte de deux façons différentes:

Nous parlons d'**efficacité absolue**, lorsque nous connaissons la concentration du constituant étalonné dans le gaz échantillonné. Cela revient donc à connaître c_e. La concentration de l'espèce gazeuse diffusante à la sortie de la ligne de prélèvement est: $c_s = c_e - c_T$ où c_T est la concentration totale trouvée en additionnant l'ensemble des concentrations

mesurées sur les différents dénudeurs ou chambres à nébuliser qui composent la ligne de collecte (dans notre étude, $c_T = c_1 + c_2$). L'efficacité de la ligne est alors:

$$E_{absolue} = \frac{c_T}{c_e} \times 100 \quad (3.10)$$

L'**efficacité relative** permet d'être calculée même lorsque l'on ignore la composition du gaz prélevé. Il faut en revanche avoir un montage composé de plusieurs (deux dans notre cas) tubes dénudeurs ou chambre à brouillard en série.
Calcul de l'efficacité relative du premier(e) tube(chambre à nébuliser): La concentration à l'entrée du(de la) tube(chambre), c_e, peut s'écrire comme étant la somme des concentrations de tous les tubes(chambres) en série:

$$c_e = c_1 + c_2 + c_3 + ...+ c_i$$

où c_i est la concentration de l'espèce gazeuse diffusante sur le(la) $i^{ème}$ tube(chambre). La concentration à la sortie du premier(e) tube(chambre) est égale à:

$$c_s = c_2 + c_3 + ...+ c_i$$

Si l'efficacité est trés élevée (proche de 100%), on peut alors faire l'approximation suivante:

$$c_1 + c_2 + c_3 + ...+ c_i \approx c_1 + c_2$$

On obtient alors:

$$E_{relative} = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \times 100 \quad (3.11)$$

4.4.2- Principe de fabrication d'un gaz standard à l'aide de tube à perméation.

Les tubes à perméation sont les seuls moyens simples de fabriquer des gaz étalons à des concentrations de l'ordre du ppbv. Le principe de ces tubes fut décrit en 1966 par l'agence de protection de l'environnement américain. Un tube à perméation est constitué d'un tube téflon de 1 à 10 cm de long et de 5 à 10 mm de diamètre, dans lequel est scellé sous forme liquide le constituant que l'on souhaite étalonner (Figure 3.14).

On place ensuite ce tube dans un courant de gaz inerte, le liquide diffuse alors à débit constant à travers le téflon jusqu'à la dernière goutte contenue dans le tube. La vitesse de diffusion dépend de plusieurs paramètres:

- la nature du composé,
- l'épaisseur de la paroi téflon,
- la longueur et le diamètre du tube téflon,
- la température.

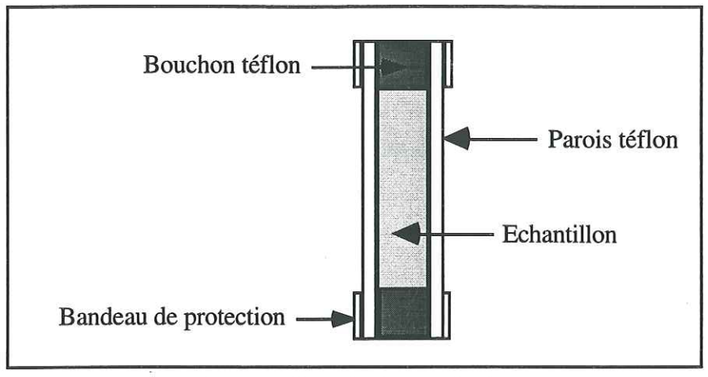


Figure 3.14: *Tube à perméation.*

Pour obtenir la concentration du composé dans le gaz porteur, il faut connaître en plus de ces paramètres, le débit du gaz porteur. Les tubes à perméation s'utilisent avec un générateur de standard (appelé également calibrateur). Les facteurs "température" et "débit" sont contrôlés à l'aide de ce générateur. Les tubes à perméation sont disposés dans la chambre à perméation du calibrateur (Figure 3.15).

Cette chambre est maintenu à température constante. Avec le type de calibrateur que nous possédons (Standards Generator, Model 360, Thermo Electron Instuments), nous pouvons travailler à quatre températures différentes : 30°, 50°, 70° et 100°C. Mais le calibrateur devant être dans une atmosphère de ± 15°C par rapport à la température de consigne du four, nous avons fait toutes nos expériences à 30°C. Pour conserver une bonne stabilité thermique et par conséquent un taux de perméation constant, seule une faible fraction du flux gazeux traverse la chambre. Les molécules de gaz qui ont diffusé sont alors emportées soit vers la chambre de mélange où elles sont diluées dans l'ensemble du gaz porteur (voir Figure 3.15), soit à l'extérieur du dispositif pour obtenir le "zéro" du montage. Dans ce cas, un filtre à la sortie du générateur empêche le relargage des gaz toxiques dans l'atmosphère.

Il faut tout de même noter que pour être générés à l'aide de tubes à perméation, les composés doivent avoir une pression de vapeur saturante suffisamment basse pour qu'ils puissent se liquéfier et être scellés dans le tube sans y développer de surpression dangereuse. Les liquides ne doivent pas non plus s'évaporer trop rapidement. En effet, un tube à perméation s'autoconsomme dès la première minute de sa fabrication, les liquides trés volatils ne

permettent donc pas d'obtenir des tubes à perméation à durée de vie suffisante. C'est pour cette raison par exemple, que si l'acide acétique et l'acide formique sont des composés qui ne posent pas de problème, l'acide nitrique en revanche ne peut pas être étalonné à l'aide de cette technique.

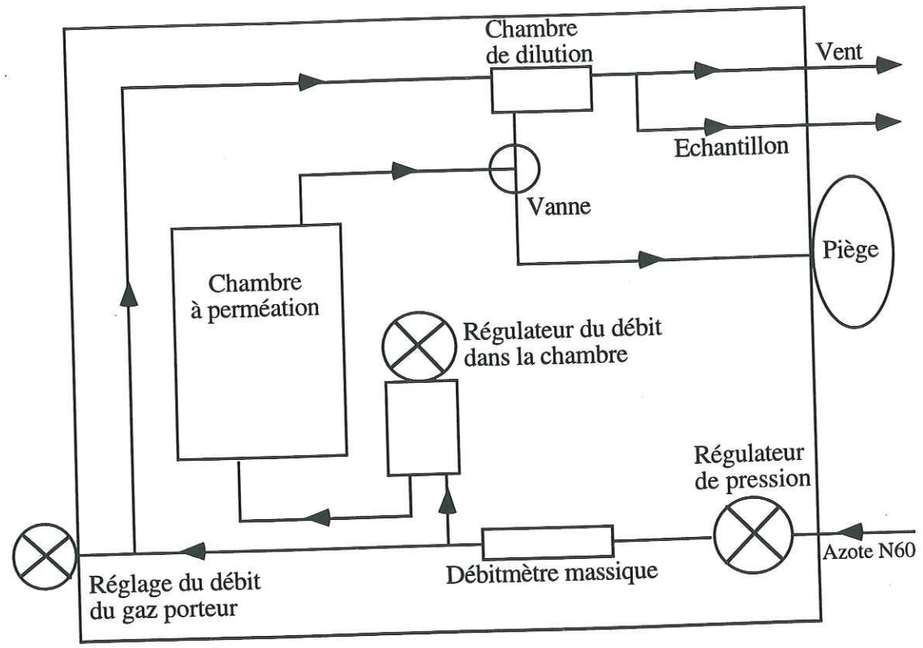


Figure 3.15: *Schéma de la circulation gazeuse dans le calibrateur.*

Lorsque l'on se procure un tube dans le commerce, le fabricant nous fournit alors le taux de perméation caractéristique du tube. L'équation 3.11 permet ensuite de calculer la concentration (ppmv) du gaz étalon fabriqué:

$$C = \frac{R \times K}{F} \qquad (3.11)$$

avec R: taux de perméation (ng/mn),

F: débit gazeux demandé (ml/mn),

K: densité gazeuse réciproque (nl/ng), avec $K = \frac{22,4}{M} \times \frac{T}{273} \times \frac{760}{P}$ où 22,4 est le volume molaire d'un gaz dans les conditions standards de température et de pression, M est le poids moléculaire du constituant, T est la température en Kelvin et P la pression en mmHg auxquelles le débit F est mesuré .

4.4.3- Description des dispositifs expérimentaux.

Les deux montages qui ont été réalisés lors des expériences de calibration des dénudeurs et de la chambre à brouillard sont représentés respectivement Figures 3.16 et 3.18.

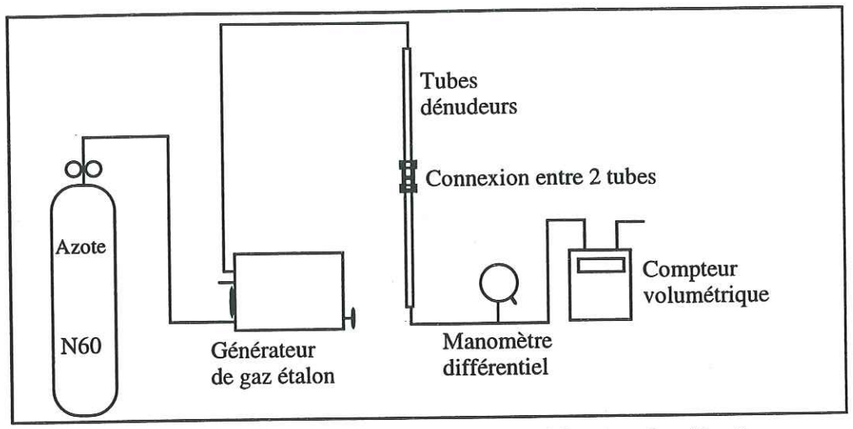


Figure 3.16: *Dispositif expérimental pour la calibration des dénudeurs.*

La connexion entre les deux tubes dénudeurs (Figure 3.17) se composés:

- d'un tube en verre de 15 mm de diamètre et 6 cm de long (a),
- d'un cylindre téflon de 6 cm de long et de 11 mm de diamètre (d), la butée (c) située au milieu de ce manchon empêchait également toute fuite d'air.
- de deux bouchons SCHOTT en polypropylène munis de joints silicone enrobés de téflon (e et f),

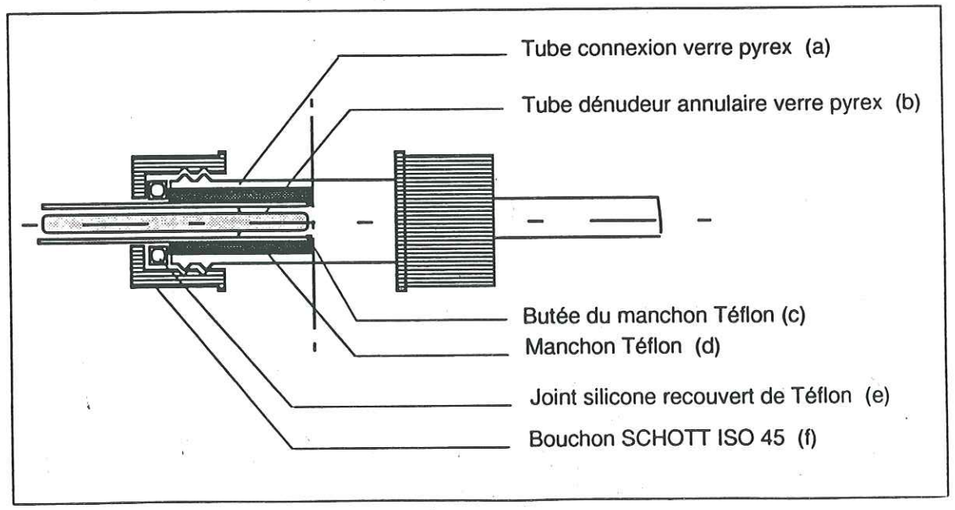


Figure 3.17: *Connexion entre deux tubes dénudeurs (d'après Silvente 1993).*

Tous les tuyaux de liaison entre les différents éléments des montages étaient constitués de téflon non poreux (type FEP).

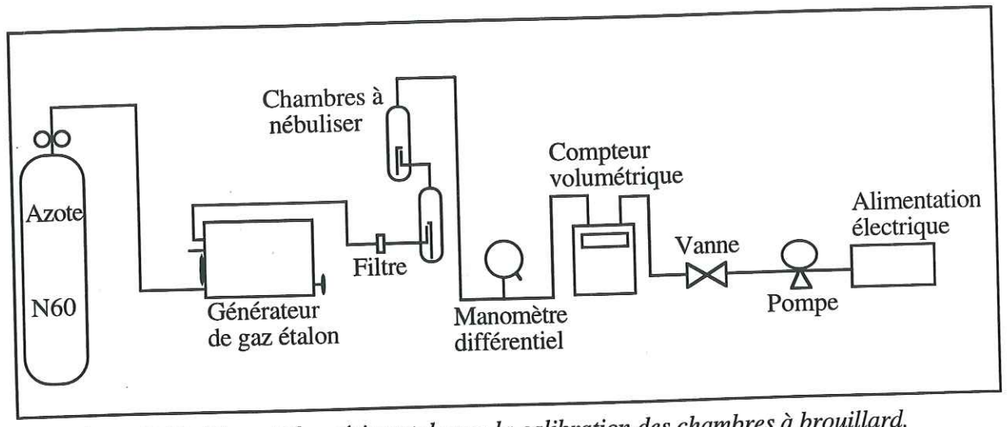


Figure 3.18: *Dispositif expérimental pour la calibration des chambres à brouillard.*

4.4.4- Incertitudes sur les mesures.

Le but de la calibration absolue est d'estimer la précision de l'instrument de collecte atmosphériques (tubes dénudeurs, chambre à nébuliser). L'erreur relative à cette estimation peut avoir deux origines:

- la précision sur le gaz étalon fabriqué,
- la précision sur la concentration mesurée expérimentalement.

Les paramètres contrôlant la teneur de l'étalon généré sont le taux de diffusion du tube (et donc la température du four) ainsi que le débit du flux gazeux. D'après les différentes données fournies par le fabricant et nos observations, l'erreur $\Delta C_{th}/C_{th}$ est d'environ 1%.

La concentration atmosphérique expérimentale C_{atm} se calcule à partir de la concentration analytique de l'échantillon divisée par le volume pompé ramené aux conditions standards de température (298K) et de pression (1013 mbar):

$$C_{atm} = \frac{C_{an}}{V_{stp}}$$

Soit σ^2_{et} la variance associée à la dispersion par rapport à la droite d'étalonnage d'une espèce chimique donnée (voir l'annexe 2 pour le détail du calcul) et σ^2_{bl} la variance associée à la mesure analytique du blanc de cette même espèce sur un instrument de prélèvement donné, la variance associée à la mesure analytique s'écrit alors:

$$\sigma^2 = \sigma^2_{et} + \sigma^2_{bl}$$

A un niveau de confiance de 95%, la mesure analytique est égale à $C_{an} \pm 2\sigma$, l'incertitude liée à la méthode d'analyse est donc de $2\sigma/C_{an}$. En fait, la valeur de σ est gouvernée par les fluctuations des blancs, σ_{et} étant bien souvent négligeable devant σ_{bl}.

L'erreur sur le volume pompé est prise égale à 5%. Cette incertitude essentiellement due à la variabilité au cours d'une expérience de la perte de charge a été calculée en prenant les écarts maximums à la moyenne de P que nous ayons rencontré au cours de nos expériences.

Avec la technique de la chambre à brouillard, il existe également une erreur sur la pesée de l'échantillon ($\Delta m/m$, détermination de la masse d'eau récupérée). Cette erreur, bien inférieure à 1%, est négligeable devant les autres.

L'erreur relative à la précision de la ligne de prélèvement atmosphérique est donc égale à :

$$\frac{\Delta E_{inst}}{E_{inst}} = \sqrt{\left(\frac{2\sigma}{C_{an}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{stp}}{V_{stp}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{th}}{C_{th}}\right)^2}$$

4.4.5- Résultats.

Pour l'acide acétique, les valeurs des blancs obtenues avec les tubes dénudeurs étant trop élevées, seule la chambre à brouillard a été étalonnée. Nous avons généré 2 étalons, l'un à une teneur de 8,2 ppbv, le second à 4,1 ppbv. Les expériences ne présentant pas de différence dans les résultats, les moyennes des efficacités obtenues au cours de ces étalonnages sont regroupées dans le tableau 3.16.

Technique de prélèvement	Efficacité absolue (%)	Erreur (%)	Efficacité relative (%)
Chambres à brouillard	106 ± 17	≤ 6	95 ± 2

Tableau 3.16: *Etalonnage absolu et efficacité relative de la méthode de prélèvement par chambres à nébuliser pour l'acide acétique (n=4).*

Nous obtenons donc des résultats satisfaisants.

En ce qui concerne l'acide formique, pour la technique des chambres à nébuliser les concentrations des étalons étaient de 2,5 ppbv pour l'un et de 4,8 ppbv pour l'autre. Pour les dénudeurs, seulement deux expériences ont été réalisées avec un étalon à 8,2 ppbv. Les résultats sont synthétisés tableau 3.17.

Technique de prélèvement	Efficacité absolue (%)	Erreur (%)	Efficacité relative (%)
Dénudeurs (n=2)	88,5 ± 3,5	≤ 14	97 ± 1
Chambres à brouillard (n=6)	51 ± 4	≤ 6	96 ± 2

Tableau 3.17: *Etalonnage absolu et efficacité relative des deux méthodes de collecte pour l'acide formique.*

La mauvaise efficacité absolue obtenue pour la chambre à nébuliser (de l'ordre de 50%) est difficilement explicable. En effet, l'efficacité relative étant bonne, il ne peut s'agir d'un mauvais piégeage de l'acide formique par les gouttelettes d'eau. Toutefois, pour s'assurer que ce mauvais résultat ne provient pas d'un piégeage insuffisant, nous avons fait l'expérience de remplacer la solution d'eau ultrapure (pH ≈ 5,6) des chambres par une solution basique (pH ≈ 10), en ajoutant à l'eau du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Pour les acides se dissociant partiellement dans l'eau (acides faibles), le rapport des concentrations entre la phase gazeuse et la phase liquide est dépendante du pH des gouttes et fonction de la pseudo constante de Henry (cf chapitre V; Schwartz, 1984):

$$K_{H^*} = K_H\left(1+\frac{K_a}{[H^+]}\right) = \frac{[RCOOH]+[RCOO^-]}{P_{RCOOH}} \qquad (3.12)$$

où K_H est la constante de la loi de Henry et K_a la constante d'acidité. L'expression de ces constantes est fonction de la température et nous est donnée, pour l'acide formique, par Winiwarter et al (1988), Wagman et al (1965), Chao et Zwolinsky (1978) et Keene et Galloway (1986):

$$K_H = 5527 \exp(5736(1/T - 1/298)) \text{ mol.l}^{-1}\text{.atm}^{-1} \qquad (3.13)$$

et

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-4} \exp(151(1/T - 1/298)) \text{ mol.l}^{-1} \qquad (3.14)$$

Pour une solution d'acide formique à l'équilibre avec sa phase gaz, à une température de 22°C (température de nos expériences), l'évolution du pH de la solution de 5,6 à 10 ayant pour conséquence d'augmenter la capacité de solubilisation d'HCOOH gazeux d'un facteur supérieur à $2x10^4$, nous devrons observer une amélioration de l'efficacité absolue de la chambre à brouillard. Les résultats tableau 3.18 confirment l'hypothèse que la mauvaise efficacité absolue mesurée n'est pas due à une incorporation inefficace de l'acide formique dans les gouttes.

Puisque les efficacités relatives donnent de bons résultats, on peut penser que le problème se situe avant l'arrivée des molécules de gaz étalon dans la première chambre à nébuliser. Un des mécanismes pouvant expliquer la faible efficacité absolue mesurée pour l'acide formique

pourrait être une adsorption des molécules d'HCOOH sur les parois du tube téflon. Or nous avons montré au cours des expériences décrites dans le paragraphe 4.3.5 qu'un tel phénomène n'a pas lieu.

pH ≈ 10	Efficacité absolue (%)	Erreur (%)	Efficacité relative (%)
HCOOH	42 ± 2	≤ 6	83 ± 1
CH_3COOH	97 ± 12	≤ 6	83,5 ± 0,5

Tableau 3.18: *Etalonnage absolu et efficacité relative pour l'acide formique et l'acide acétique de la ligne de prélèvement par chambres à brouillard remplie d'une solution carbonatée de pH ≈ 10 (n=2).*

L'efficacité absolue plutôt satisfaisante trouvée pour les dénudeurs, semble également interdire la remise en cause du bon fonctionnement des tubes à perméation.

En conclusion, nous avons montré que la chambre à brouillard piège à plus de 95% les acides formique et acétique. Et, même si nous n'avons pu fournir d'interprétation correcte des résultats d'étalonnage absolue de l'acide formique pour la technique de prélèvement des chambres à brouillard, les calculs d'efficacité relative et les différents tests d'adsorption effectués permettent de penser que notre méthode de prélèvement ne comporte aucun biais.

5- Prélèvements de neige fraîche.

Une neige est dîte "fraîche", lorsque sa collecte intervient durant l'évènement précipitant ou juste à la fin de celui-ci, en opposition aux neiges appelées "agées" qui peuvent être échantillonnées de quelques heures à plusieurs années après leur dépôt au sol. Il est très important de distinguer ces deux types de neiges, les informations qu'elles nous livreront ne s'interprétant pas obligatoirement de manière identique. En effet, un manteau neigeux est un milieu multiphasique extrêmement complexe dans lequel se déroule un ensemble de processus physico-chimiques (diffusion, échange avec l'atmosphère, etc...). Après son dépôt au sol, la neige va donc être sujette à cette ensemble de phénomènes regroupés sous le terme de "phénomènes post-dépôt". Seul le prélèvement de neige **fraîche** peut donc à priori nous permettre d'obtenir des informations sur l'état d'équilibre du système air-neige au moment de la précipitation, cela dans le but d'améliorer notre compréhension des mécanismes d'incorporation des espèces gazeuses dans les cristaux de neige.

Cette collecte s'effectue en se positionnant face au vent pour éviter toute contamination, on racle ensuite la surface neigeuse à l'aide d'un flacon SCHOTT de 100 ml propre. Le flacon est alors immédiatement refermé de manière hermétique.

5.1- Stockage des échantillons.

En règle générale, les échantillons sont rapatriés au laboratoire sans être fondus, ils y sont alors stockés en chambre froide. Ce n'est que juste avant leurs analyses qu'ils sont liquéfiés.

Durant notre campagne de terrain en Autriche, nous avons réalisé l'expérience suivante: Lors de 5 évènements précipitants, nous avons prélevé de la neige fraîche que nous avons mise dans trois flacons distincts. Deux de ces flacons étaient prélevés au même endroit et le troisième à quelques mètres des précédents. Dans l'un des deux échantillons provenant du même site, nous avons ajouté 100 µl de chloroforme et l'avons laissé fondre en le stockant à température ambiante. Ce test avait deux objectifs:

- d'une part expérimenter la méthode de stockage décrite précédemment quant à la stabilité des espèces organiques,
- et d'autre part observer la variabilité spatiale des concentrations en composés organiques.

Nous sommes bien conscients que le petit nombre d'échantillons prélevés ne nous permet pas d'aboutir à une conclusion générale quant au problème de la représentativité spatiale d'un prélèvement. Néanmoins, sur les quatre événements particuliers que nous possédons, les résultats montrent une assez bonne concordance (Figure 3.19).

Cette même Figure 3.19 indiquent que dans trois cas sur cinq, la concentration en acide formique est significativement inférieure dans les échantillons stockés avec $CHCl_3$ que dans ceux conservés au froid. On peut penser qu'il y a eu une destruction bactérienne, la quantité de chloroforme ajouté (100 µl pour une trentaine de ml d'équivalent en eau) n'étant sans doute pas suffisante pour stopper la totalité de l'activité bactérienne. Contrairement à l'eau ultrapure mise dans la chambre à brouillard au début d'un prélèvement, la neige peut contenir des bactéries en quantité importante et extrêmement variable d'un échantillon à l'autre (cette variabilité explique qu'à deux reprises les résultats soit corrects). Il n'est pas étonnant alors qu'un mode de stockage démontré fiable pour les échantillons de la chambre à nébuliser se révèle inadapté pour les neiges.

5.2- Analyse.

Toutes les neiges fraîches ont été analysées sur le chromatographe 4000i pour les anions, et 4500i pour les cations. Les conditions d'analyse des anions ont été les mêmes que pour les échantillons de la chambre à nébuliser (voir tableau 3.8), seule la gamme d'étalonnage

changeait parfois. Le tableau 3.19 décrit les conditions d'analyse des cations. Un chromatogramme est présenté Figure 3.20. Un exemple de droites d'étalonnage est fourni dans l'annexe 4, les paramètres étant repris dans le tableau 3.20.

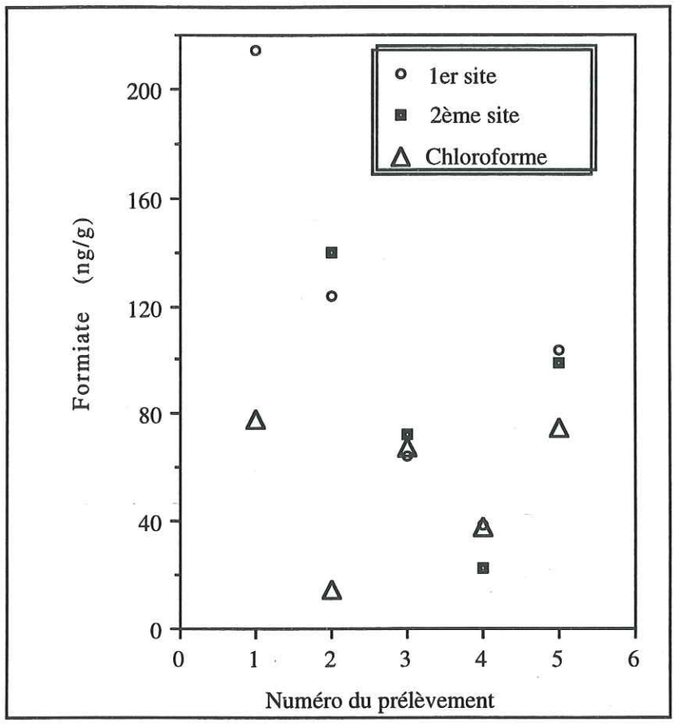


Figure 3.19: *Comparaison des concentrations en formiate, entre des échantillons de neige fraîche stockés avec du chloroforme à température ambiante, et des échantillons prélevés en deux endroits différents et conservés au froid.*

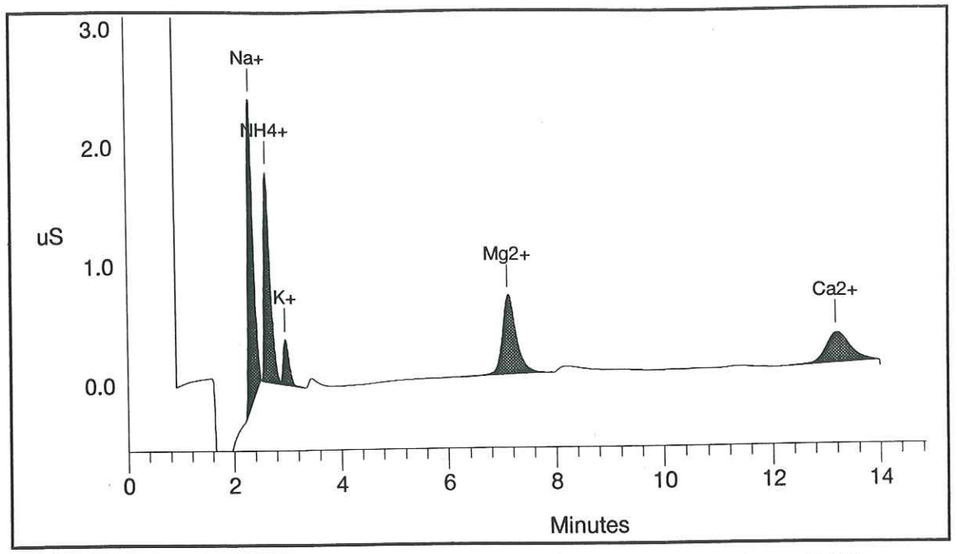


Figure 3.20: *Exemple de chromatogramme obtenu avec une colonne CS10.*
Na^+: 26 ng.g^{-1}, NH_4^+: 16 ng.g^{-1}, K^+: 8 ng.g^{-1}, Mg^{2+}: 8 ng.g^{-1}, Ca^{2+}: 8 ng.g^{-1}.

Modèle 4500i	CATIONS
Espèces analysées	Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}
Colonne de préconcentration	TCC 1
Colonne de garde	CG10
Colonne de séparation	CS10
Eluant	5,6 mM D.A.P. + 50mM HCl
Débit de l'éluant	1 ml.mn^{-1}
Régénérant	80 mM TMAOH
Module de régénération	CMMS 2
Mode d'écoulement du régénérant	10 psi d'He
Volume d'injection	2,5 ml

Tableau 3.19: *Conditions d'analyse des cations sur le chromatographe DIONEX 4500i.*
DAP: acide diaminopropionique, TMAOH: hydroxyde de tétraméthylammonium.

	Gamme d'étalonnage (ng.g^{-1})	Erreur (ng.g^{-1})	Limite de détection (ng.g^{-1})
Na^+	6 - 35	1,3	0,2
NH_4^+	4 - 20	0,5	0,2
K^+	2 - 10	1,9	0,25
Mg^{2+}	2 - 10	0,8	0,2
Ca^{2+}	2 - 10	0,6	0,5

Tableau 3.20: *Paramètres d'étalonnage des cations étudiés.*

6- Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents protocoles de prélèvements et d'analyses utilisés pour la collecte atmosphérique des gaz acides et des neiges. Nous avons pu également souligner, l'importance du conditionnement des prélèvements atmosphériques dans l'obtention de résultats fiables.

L'usage d'autres matériaux pour les capsules de charbons actifs et les capsules filtrantes qui composent la ligne de séchage des tubes dénudeurs, permettrait sans doute d'aboutir à une valeur et une variabilité des blancs d'acide acétique nettement plus faibles que celles obtenues dans cette étude. Cela rendrait alors possible l'utilisation de cette technique dans des régions où CH_3COOH est présent à de faibles teneurs atmosphériques.

La méthode de prélèvement par chambres à nébuliser a montré en revanche, qu'en adoptant des précautions rigoureuses, elle pouvait s'adapter aux conditions de faibles concentrations des régions polaires. A l'aide du calibrateur, nous avons fait un étalonnage absolu de la chambre à nébuliser. Concernant l'acide acétique, nous avons obtenu de bons résultats. En revanche pour l'acide formique, il reste une énigme à résoudre dans la mesure où nous n'avons pas réussi à interpréter correctement nos résultats.

PERFORMANCES DE LA CHAMBRE A BROUILLARD DANS CHACUN DES SITES D'ETUDE.

Chapitre 4: Performances de la chambre à brouillard dans chacun des sites d'étude.

CHAPITRE IV

PERFORMANCES DE LA CHAMBRE À BROUILLARD DANS CHACUN DES SITES D'ÉTUDE.

Après avoir testé un certain nombre de paramètres sur le comportement des chambres à brouillard en laboratoire (chapitre 3), il nous reste à discuter leur comportement sur le terrain. Pour cela, nous présenterons dans ce chapitre, le résultat d'une intercomparaison menée à l'observatoire de Sönnblick, entre notre système de prélèvements (la chambre à nébuliser) et la collecte sur tubes dénudeurs utilisée par l'équipe du professeur Puxbaum de l'institut de chimie analytique de Vienne (Université Technique de Vienne, Autriche). Puis nous comparerons la sensibilité de la chambre à brouillard obtenue lors de nos collectes au Groenland, avec celles d'autres techniques de prélèvement gazeux déjà mises en oeuvre dans les régions des hautes latitudes nord.

1- Comparaison des données dénudeurs et des données chambre à brouillard pour HCOOH et HNO_3 à Sönnblick.

1.1- Présentation de la technique expérimentale de l'équipe autrichienne: les tubes dénudeurs.

Durant cette campagne, l'équipe autrichienne prélevait les gaz réactifs à l'aide de tubes dénudeurs. Leur système se composait de cinq tubes dénudeurs et d'un filtre téflon. Le détail des enduits utilisés en fonction des gaz qu'ils souhaitaient piéger sur chacun des tubes est donné dans le tableau 4.1:

Numéro du tube	Enduit	Composés étudiés
1	NaF (0,05 M)	HNO_3, SO_2
2	H_3PO_4 (2,5 mM)	NH_3
3 et 4	KOH (0,05 M)	Acides organiques, SO_2
Filtre	Téflon	Particules
5	H_3PO_4 (2,5 mM)	NH_3

Tableau 4.1: *Composition de la ligne de prélèvements d'espèces gazeuses par tubes dénudeurs des Autrichiens.*

Dans un site tel que Sönnblick, où les concentrations attendues pour les gaz étudiés sont comprises entre quelques dizaines de pptv à quelques ppbv (atmosphère européenne de

"bruit de fond"), la sensibilité de la technique des dénudeurs nécessite des temps d'échantillonnage relativement long. Ainsi le temps de pompage des Autrichiens était de onze heures, pour un débit de 9 l/min. Nous procédions donc à deux prélèvements atmosphériques par 24 heures: le premier de 8^h à 19^h nous donnait une moyenne diurne des teneurs tandis que le deuxième prélevé entre 20^h et 7^h fournissait une moyenne des concentrations nocturnes. Après chaque prélèvement, et afin de limiter toutes dégradations, les tubes dénudeurs étaient tout d'abord stockés au réfrigérateur avant d'être analysés à l'Université de Vienne. Les conditions d'analyse chromatographiques utilisées pour les acides organiques sont indiquées dans le tableau 4.2:

Colonne de séparation	AS4A
Eluant	1 mM $Na_2B_4O_7$
Débit d'éluant	1 ml/min
Module de suppression	Fibre de suppression
Régénérant	30 mM H_2SO_4
Colonne de garde	Chelex 100
Boucle d'injection	100 µl
Détection par conductivité	Calibre 10 µS

Tableau 4.2: *Conditions chromatographiques utilisées par les Autrichiens pour l'analyse des extraits des tubes dénudeurs.*

1.2- Notre technique: la chambre à nébulisation

Il est utile de rappeler succinctement ici, les conditions de participation à cette campagne de terrain, afin de mieux analyser par la suite les résultats obtenus. Lorsque l'opportunité de participer à cette campagne nous a été offerte, l'adaptation de la chambre à brouillard au prélèvement des acides organiques à des teneurs représentatives d'atmosphère de bruit de fond (quelques dizaines de pptv à quelques centaines de pptv) était en cours d'élaboration. La possibilité de tester notre protocole expérimental en conditions réelles, avec en plus celle de comparer notre méthode à celle des Autrichiens était donc particulièrement attrayante. Cependant, nous avons dû nous adapter aux contraintes liées à ce site. La plus délicate semblait être l'impossibilité de générer de l'eau ultra-pure sur le terrain. L'eau ultrapure était donc amenée dans des bidons en polyéthylène de l'université la plus proche (Salzbourg) à une fréquence d'environ une fois par semaine. Nous avons fait le choix, afin de minimiser les éventuels problèmes de contamination dû à cette eau, de l'utiliser uniquement pour rincer la chambre entre deux prélèvements, l'eau des échantillons étant de l'eau ultrapure mise en flacon hermétique (SCHOTT) à Grenoble avant notre départ. N'ayant pas la possibilité d'analyser sur le terrain nos prélèvements, nous n'avions aucun contrôle sur la qualité des

échantillons effectués durant la campagne et par conséquent aucune adaptation n'était possible, l'ensemble des échantillons a donc été prélevé de façon quasi similaire.

L'intérêt de la méthode de la chambre à nébuliser résidait à priori dans le fait de pouvoir effectuer des prélèvements sur de faibles volumes d'air grâce à une grande sensibilité de la technique. D'après les concentrations d'acides organiques publiées précédemment par les Autrichiens (Winiwarter et al., 1990), nous avons estimé qu'un pas de temps de pompage d'une heure nous permettrait d'accéder aux concentrations d'HCOOH et CH_3COOH. Si notre intérêt essentiel concernait les acides organiques, nous avions également l'espoir raisonnable d'accéder aux teneurs d'HNO_3 et d'HCl.

1.3- Sensibilités des méthodes obtenues durant cette campagne.

Il s'avère important de déterminer nos limites de détection dans la mesure où bien souvent nous avons travaillé au voisinage de ces dernières. Ces limites sont conditionnées par la variabilité des blancs. Pour définir la valeur de ces limites, nous avons utilisé la méthode proposée par la CETAMA (1989):

Soit σ_{bl} l'écart type associé à la mesure analytique du blanc d'une espèce chimique obtenue avec la chambre à brouillard. Au seuil de confiance de 95%, le seuil de détection se définit comme étant $2.\sigma_{bl}$ et la limite de détection égale à $4.\sigma_{bl}$. Lorsque la mesure analytique d'un échantillon corrigée du blanc, est inférieure à $2.\sigma_{bl}$ alors nous considérerons que sa concentration est inférieure à la limite de détection.

Durant la campagne de terrain, nous avons effectué un blanc tous les cinq prélèvements. L'analyse de l'ensemble de ces blancs, révèle que les mesures d'acide acétique et d'acide chlorhydrique sont inexploitables. En effet, les concentrations des blancs sont élevées, très variables et du même ordre de grandeur que les concentrations observées dans l'eau de collecte de la chambre à brouillard. En revanche, les mesures d'acide formique et d'acide nitrique paraissent exploitables. Nous avons donc reproduit, sur les Figures 4.1 et 4.2, les valeurs des blancs obtenues tout au long de la campagne.

Pour les mesures d'acide formique:
Sur 48 blancs, nous obtenons une valeur moyenne de 50,9 ± 31,2 ng de formiate ce qui correspond en fait à mesurer par chromatographie une concentration moyenne de 2,9 ± 1,7 $ng.g^{-1}$ sur une quantité d'eau moyenne de 17,0 ± 3,5 ml. Etant donné les faibles volumes d'air pompés (de 110 à 440 litres), les fluctuations de ces blancs entraînent une limite de détection relativement élevée (de 153 à 614 pptv avec une moyenne de 285 ± 71 pptv). Le détail des limites de détection pour l'ensemble des mesures d'HCOOH et HNO_3 est détaillé

en annexe 6.

A titre comparatif, sur une moyenne de sept blancs, les Autrichiens ont obtenu un blanc de formiate de 390 ± 210 ng. Cependant, leur volume moyen d'air prélevé (5,9 m^3) étant très supérieur au nôtre, leur limite de détection est par conséquent bien plus faible que la nôtre (de l'ordre de 80 pptv).

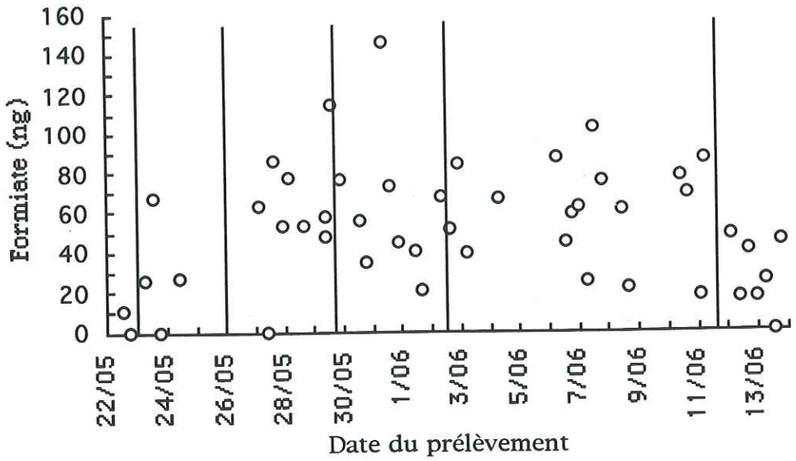


Figure 4.1: *Quantités de formiate récoltées (exprimée en ng) dans les blancs effectués à Sönnblick, en fonction de la date de prélèvement. Les lignes verticales correspondent aux périodes durant lesquelles un changement des bidons d'eau a été effectué (voir texte).*

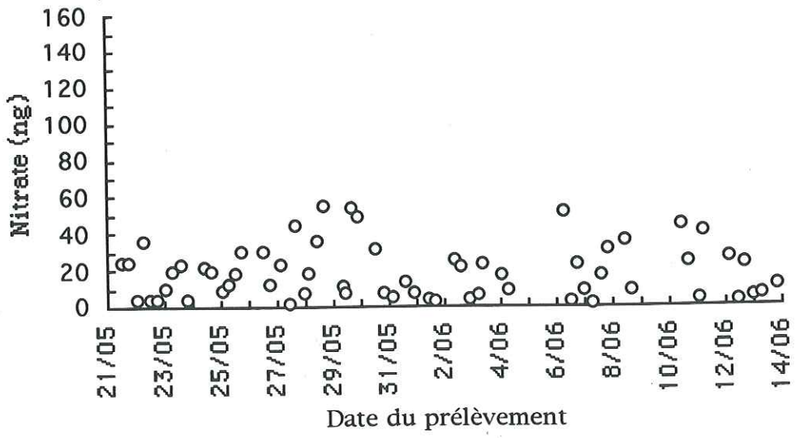


Figure 4.2: *Quantités de nitrate récoltées (exprimée en ng) dans les blancs effectués à Sönnblick, en fonction de la date de prélèvement.*

Pour les mesures d'acide nitrique:
Sur un ensemble de 62 blancs, nous obtenons une moyenne de 18,3 ± 14,5 ng de nitrate (1,1 ± 0,9 $ng.g^{-1}$ mesuré par chromatographie). Ceci équivaut à une limite de détection variant selon le volume prélevé de 52 à 208 pptv (avec une moyenne de 99 ± 22 pptv). Pour le même composé, les Autrichiens annoncent une limite de détection d'une vingtaine de pptv toujours avec un pas d'échantillonnage nettement plus élevé.

Avec de telles limites de détection, environ 14% des mesures d'HCOOH et 33% des mesures d'HNO_3, se situent en dessous de la limite de détection ou sont égales à celle-ci. D'autre part, ces limites sont beaucoup trop élevées pour espérer pouvoir appliquer dans ces conditions, la technique de la chambre à brouillard, dans les régions des hautes latitudes où des concentrations atmosphériques moyennes inférieures sont attendues. Nous avons donc analyser à posteriori les causes de telles valeurs afin d'améliorer ultérieurement la sensibilité de la technique. En premier lieu, nous pouvons penser que l'eau servant à rincer la chambre à nébuliser, stockée de 1 à 10 jours dans les bidons peut être une cause de la contamination. Cependant, un examen détaillé des teneurs des blancs en fonction des changements de bidons d'eau tout au long de la campagne ne met en évidence aucune tendance significative (voir Figure 4.1). D'autre part, la présence d'un joint plastique nécessaire à l'étanchéité de la chambre, situé sur le haut du rodage pourrait expliquer la variabilité des blancs par le caractère aléatoire de la contamination lors de la fermeture et de l'ouverture de la chambre. Pour s'affranchir de ces problèmes nous avons donc modifié ultérieurement notre façon de procéder, en séchant le rodage à l'alcool avant la fermeture de la chambre à brouillard et en utilisant systématiquement une seringue propre pour récupérer l'échantillon dans la chambre à nébuliser. Ce protocole s'est ultérieurement révélé efficace.

1.4- Incertitudes sur les mesures.

L'incertitude sur la mesure de la concentration atmosphérique est liée aux imprécisions suivantes:

- analytique ($2\sigma/C_{an}$),
- volumique ($\Delta V/V$),
- massique ($\Delta m/m$, négligeable devant les autres),
- et surtout instrumentale ($\Delta Einst/Einst$).

L'incertitude sur la concentration atmosphérique est donc égale à:

$$\frac{\Delta C_{atm}}{C_{atm}} = \sqrt{\left(\frac{2\sigma}{C_{an}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{stp}}{V_{stp}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_{inst}}{E_{inst}}\right)^2}$$

Si les expériences de calibration absolue décrites dans le chapitre précédent permettent d'estimer à 17% l'erreur instrumentale liée au prélèvement de l'acide acétique par chambre à brouillard, en revanche nous n'avons pu conclure sur la valeur de l'erreur instrumentale relative au prélèvement de l'acide formique. De plus, nous n'avons pas fait de calibration absolue pour HNO_3 et HCl. Pour les mesures de ces trois gaz, nous avons donc fixé arbitrairement l'erreur relative à la précision de notre ligne de prélèvement par chambre à brouillard, comme Schultz Tokos (1989), soit à 15%.

1.5- Résultats de l'intercomparaison

Pour comparer les résultats des deux techniques (dénudeurs/chambres à brouillard), nous avons, pour les périodes de prélèvements où la représentativité temporelle était suffisante, moyenné sur le temps de prélèvement des dénudeurs, les différentes concentrations obtenues avec la chambre à nébuliser. Pour les mesures sous la limite de détection, nous avons utilisé la moitié de la valeur de celle-ci dans les calculs. Nous obtenons ainsi 14 mesures simultanées pour HNO_3 (Figure 4.3) et 17 pour HCOOH (Figure 4.4). Sur chacune des deux figures, les barres d'erreurs en ordonnées correspondent à l'écart type à la moyenne des teneurs de la chambre à nébuliser, les barres d'erreurs en abscisses à l'écart type moyen de la mesure par dénudeurs.

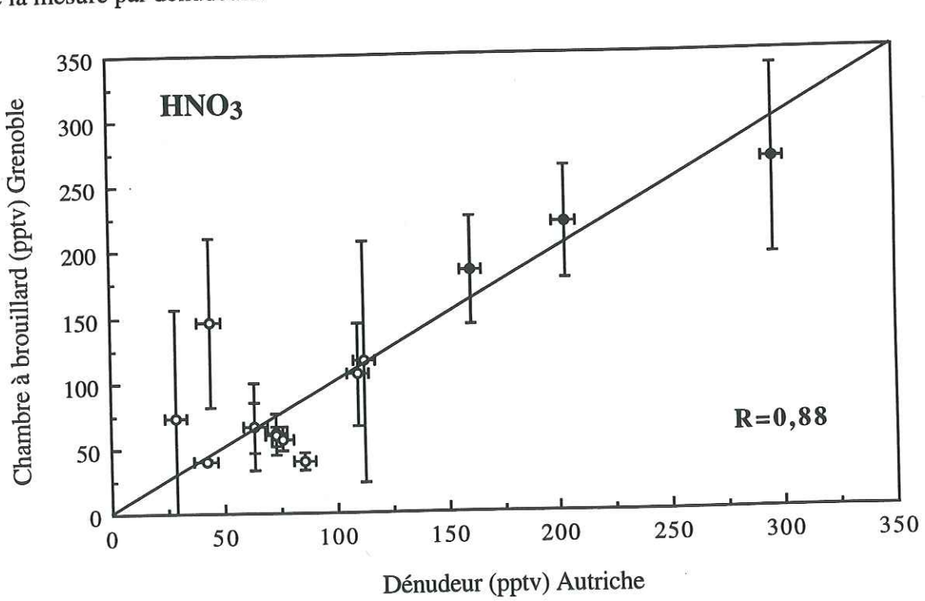


Figure 4.3: *Comparaison entre les teneurs en HNO_3 mesurées à Sönnblick sur les tubes dénudeurs (par les Autrichiens) et dans la chambre à brouillard (ce travail). (•): toutes les mesures considérées dans le calcul de la moyenne sont supérieures ou égales à la limite de détection, (o): une mesure au moins est inférieure à la limite de détection.*

En ce qui concerne l'acide nitrique, sur les 14 valeurs d'intercomparaison (tableaux détaillés en annexe) nous obtenons une moyenne de 107 ± 69 pptv avec la chambre à brouillard et de 102 ± 70 pptv avec les dénudeurs. Le coefficient de corrélation entre les mesures fournies par les deux techniques est de 0,88. Pour la première fois, la comparaison entre ces méthodes est examinée pour une gamme de concentrations en HNO_3 inférieures à 300 pptv. La majorité des moyennes des concentrations en HNO_3 représentées ici comporte au moins une mesure inférieure à la limite de détection de la chambre à nébuliser. Pour les faibles concentrations, il serait donc nécessaire d'améliorer la sensibilité de la chambre à brouillard pour affiner cette comparaison entre chambre à nébuliser et tubes dénudeurs .

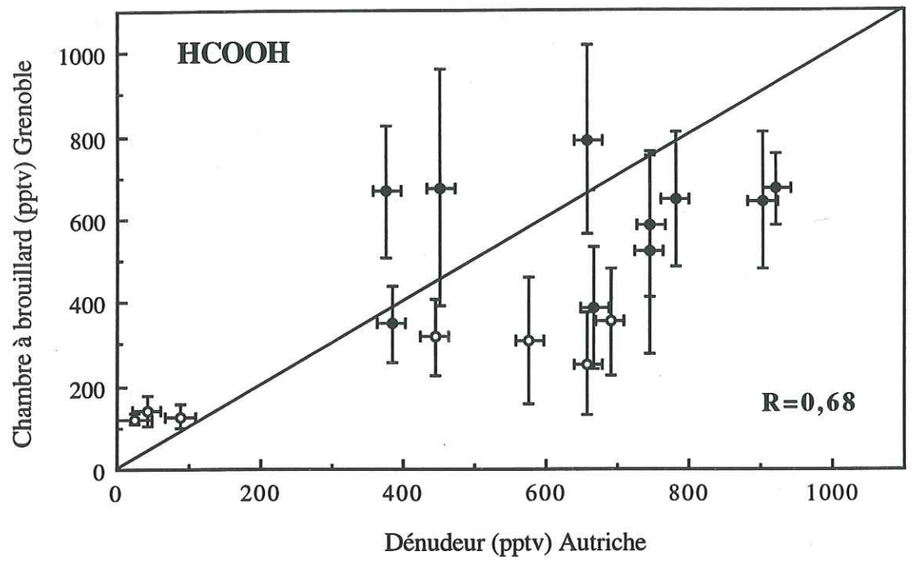


Figure 4.4: *Comparaison entre les teneurs en HCOOH mesurées à Sönnblick sur les tubes dénudeurs (par les Autrichiens) et dans la chambre à brouillard (ce travail). (•): toutes les mesures composants la moyenne sont supérieures ou égales à la limite de détection, (o): une mesure au moins est inférieure à la limite de détection.*

Pour l'acide formique, nous obtenons une moyenne de 444 ± 212 pptv pour les mesures par chambre à brouillard et 539 ± 274 pptv pour les dénudeurs, avec un coefficient de corrélation de 0,68. Nous constatons que la chambre à nébuliser a tendance à fournir des concentrations inférieures à celles des dénudeurs. Ces deux techniques ont déjà fait l'objet d'une intercomparaison en Virginie (Keene et al., 1989). La gamme des concentrations étudiée était plus élevée (0,25 à 3,9 ppbv) qu'à Sönnblick (≤ ld à 1 ppbv). Les résultats de Virginie montrent cependant la même tendance que celle de ce travail. En particulier, lorsque les concentrations sont inférieures au ppbv, la chambre à nébuliser donne une concentration plus faible que celle obtenue avec les dénudeurs. Au vu des résultats des tests d'efficacité relative

concernant l'acide formique collecté par chambre à brouillard (> à 95%, voir chapitre 3), une mauvaise efficacité de collecte de la chambre à brouillard ne peut être l'explication principale de cette différence. Toutefois, pour résoudre ce problème, à l'issue de cette intercomparaison, nous avons modifié notre ligne de prélèvement, et par la suite, toutes les collectes de gaz se sont faites avec un montage comportant deux chambres à brouillard en série. Pour les trois points de plus faibles concentrations (< à 100 pptv, Figure 4.4), de même que dans le cas d'HNO_3, on peut expliquer les concentrations supérieures obtenues avec la chambre à brouillard par rapport à celles obtenues sur les tubes dénudeurs, par la limite de détection relativement élevée de la chambre à nébuliser. Il est en effet possible, que les concentrations de la chambre à brouillard soient surestimées, tous les points composants la moyenne étant inférieurs à la limite de détection contrairement aux autres moyennes comportant des mesures inférieures à la limite de détection.

1.6- Conclusion.

A l'issue de cette première campagne de terrain, il apparaît absolument nécessaire de pouvoir disposer d'une chaîne de production d'eau ultrapure sur le site de prélèvement et d'apporter des modifications à notre protocole de manipulation (utilisation d'une seringue, séchage à l'alcool du rodage, ligne constituée de deux chambres en série) afin d'améliorer les performances (sensibilité, reproductibilité) de notre technique.

2- Sensibilité de la méthode et incertitudes des mesures obtenues au Groenland et en région Grenobloise.

2.1- Résultats du Groenland.

Nous avons regroupé dans les tableaux 4.3 et 4.4, les concentrations, les erreurs et les limites de détection obtenues pour la campagne d'été groenlandaise. Les prélèvements ont duré entre 2 et 8 heures, ce qui correspond à des volumes d'air (ramené aux conditions standard de température et de pression) d'environs 0,7 à 3 m^3. Il est intéressant de comparer la sensibilité de notre ligne de prélèvement par chambre à brouillard avec celles de différentes techniques déjà utilisées dans des sites de hautes latitudes nord (tableau 4.5).

	Chambre à brouillard (ce travail)	Chambre à brouillard (Talbot et al., 1992)	Dénudeurs	Filtres Nylon
HCOOH	11	30	-	-
CH_3COOH	15	50	-	-
HNO_3	3	40	2 (*)	3 (*)
HCl	7	-	20 (**)	35 (**)
V_{stp} (m^3)	1,53	1,05	5	30
durée du prélèvement (heures)	4	0,5	17	20

Tableau 4.5: *Comparaison des limites de détection atmosphériques moyennes (exprimées en pptv, avec ld=4σ), pour différents instruments de prélèvements utilisés aux hautes latitudes nord. (d'après (*): Silvente et Legrand, sous presse; (**): Silvente, 1993)*

Ce tableau met clairement en évidence, les points forts de la chambre à brouillard vis à vis des tubes dénudeurs ou des filtres Nylon. En effet, grâce à sa grande sensibilité, les temps d'échantillonnage des collectes par chambre à brouillard peuvent être réduit d'un facteur 4 par rapport aux tubes dénudeurs et 5 par rapport aux filtres Nylon, tout en conservant (dans le cas d'HNO_3), ou en améliorant (dans le cas d'HCl), les limites de détection. Pour une même durée de prélèvement, la comparaison des résultats de notre montage avec ceux de Talbot et al. (1992), indiquent des limites de détection assez similaires pour les deux types de chambre, pour ce qui concerne les acides organiques; une meilleure sensibilité de notre ligne pour HNO_3.

Jour	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
30/06	171	27	7	242	43	10
01/07	343	54	10	364	65	14
02/07	165	26	5	195	35	7
03/07a	167	26	4	82	15	6
03/07b	152	24	5	209	37	7
05/07	237	38	15	344	62	21
06/07	295	47	14	487	87	20
07/07m	244	40	18	419	75	25
07/07am	303	49	16	379	68	21
07/07s	268	43	13	380	68	18

Tableau 4.3: *Concentrations (C), erreurs (ΔC) et limites de détection (ld) exprimées en pptv, obtenues pour HCOOH et CH_3COOH pour les prélèvements effectués durant la campagne d'été 1993 à Summit (Groenland).*

Jour	C_{HCl} (pptv)	ΔC_{HCl} (pptv)	ld_{HCl} (pptv)	C_{HNO3} (pptv)	ΔC_{HNO3} (pptv)	ld_{HNO3} (pptv)
30/06	30	5	4	13	2	2
01/07	80	13	7	70	11	3
02/07	29	5	3	19	3	1
03/07a	25	4	3	53	8	1
03/07b	23	4	3	6	1	1
05/07	65	11	10	15	3	4
06/07	88	15	9	16	3	4
07/07m	103	17	11	24	4	5
07/07am	80	14	10	44	7	4
07/07s	38	7	8	40	7	3

Tableau 4.4: *Concentrations (C), erreurs (ΔC) et limites de détection (ld) exprimées en pptv, obtenues pour HCl et HNO_3 pour les prélèvements effectués durant la campagne d'été 1993 à Summit (Groenland).*

2.2- Résultats de la région grenobloise.

Les temps de pompage étant différents de ceux appliqués au Groenland, les limites de détection moyennes des mesures concernant la région grenobloise sont indiquées dans le tableau 4.6 (résultats détaillés en annexe) pour chacun des suivis journaliers effectués. La moyenne du temps de collecte est ici d'une heure.

	ld_{HCOOH} (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
11 mars 1993	61	75
23 septembre 1993	40	49
8 décembre 1993	33	41
19 janvier 1994	15	18
21 janvier 1994	35	44
24 mars 1994	35	43

Tableau 4.6: *Limites de détection moyennes journalières, pour les prélèvements collectés en région grenobloise.*

3- Conclusion

L'intercomparaison menée en collaboration avec les Autrichiens a permis de mieux apprécier les besoins de notre technique. Notamment, s'il est important d'obtenir de très faibles sensibilités, il nous semble indispensable de pouvoir contrôler in situ la qualité des premiers prélèvements à chaque début de campagne. D'après les résultats de la comparaison des mesures d'acide formique et d'acide nitrique, les tubes dénudeurs et la chambre à brouillard sont deux méthodes absentes d'artefacts systématiques et donc adaptés à la mesure de faibles teneurs. Cette première mission a contribué à l'amélioration de la qualité de nos mesures ultérieures (au Groenland en particulier).

Après les modifications apportées à notre protocole de collecte des gaz, nous avons montré l'avantage principal, pour un site comme Summit, de la chambre à nébuliser vis à vis des tubes dénudeurs et des filtres Nylon à savoir, sa grande sensibilité.

Il serait désormais nécessaire de reconduire une expérience d'intercomparaison pour valider les résultats des mesures d'acide chlorhydrique et surtout d'acide acétique (sans doute l'acide posant le plus de problèmes car particulièrement sujet à contamination) obtenus avec la chambre à brouillard et les tubes dénudeurs Autrichiens par exemple.

INCORPORATION D'HCOOH ET HNO_3 DANS LES GOUTTELETTES D'EAU DES NUAGES DE SÖNNBLICK: VALIDITE DE LA LOI DE HENRY?

Chapitre 5: Incorporation d'HCOOH et HNO_3 dans les gouttelettes d'eau des nuages de Sönnblick: Validité de la loi de Henry?

CHAPITRE V

INCORPORATION D'HCOOH ET HNO_3 DANS LES GOUTTELETTES D'EAU DES NUAGES DE SÖNNBLICK: VALIDITÉ DE LA LOI DE HENRY?

1- Introduction.

Les études glaciochimiques ont montré la nécessité de connaître la fonction de transfert air/neige, afin de mieux interpréter les informations stockées dans la glace des glaciers en terme de composition chimique des atmosphères passées. La compréhension de la relation "air-neige" s'avère extrêmement complexe de par le nombre important de processus physico-chimiques mis en jeu. Un schéma des différentes "étapes" de la formation d'un cristal de neige, aux cours desquelles les gaz et les aérosols sont susceptibles d'être incorporés a été proposé par Barrie (1992, Figure 5.1).

Au cours de ce chapitre, nous focaliserons notre attention sur l'incorporation des acides formique et nitrique dans l'eau liquide du nuage (étape I de la Figure 5.1). HCOOH et HNO_3 étant des acides faible et fort respectivement, on peut s'attendre à des mécanismes d'incorporation différents entre ces deux acides. Il aurait bien entendu, était fort intéressant d'étudier conjointement CH_3COOH et HCl, mais nos prélèvements gazeux étant inexploitables, leur étude n'a pu être menée ici à terme.

L'observatoire de Sönnblick, où s'est déroulée cette étude, est un site idéal pour un tel travail. En effet, situé à 3106 mètres d'altitude, il se trouve périodiquement noyé dans les nuages, à une altitude où les gouttelettes d'eau surfondues prédominent. Les principaux passages frontaux arrivant sur Sönnblick viennent soit de l'Ouest vers le Nord, soit du Sud vers l'Est. Les études antérieures faites sur ce site (Brantner et al., 1994) se sont intéressées aux fluctuations saisonnières des concentrations des principales espèces solubles composants l'eau nuageuse. Notre travail, s'est lui centré sur le problème de l'application de la loi de Henry au système multiphasique que constitue l'atmosphère. En effet, le peu d'études existantes concernant les acides organiques (Winiwarter et al.,1988; Facchini et al., 1992; Munger et al., 1989; ...) suggèrent, qu'à partir d'un certain pH (de l'ordre de 5 pour l'acide formique), l'équilibre thermodynamique illustré par la loi de Henry n'est plus respecté. Ce type d'étude permet également de mieux déterminer le rôle des nuages dans le cycle biogéochimique des acides organiques.

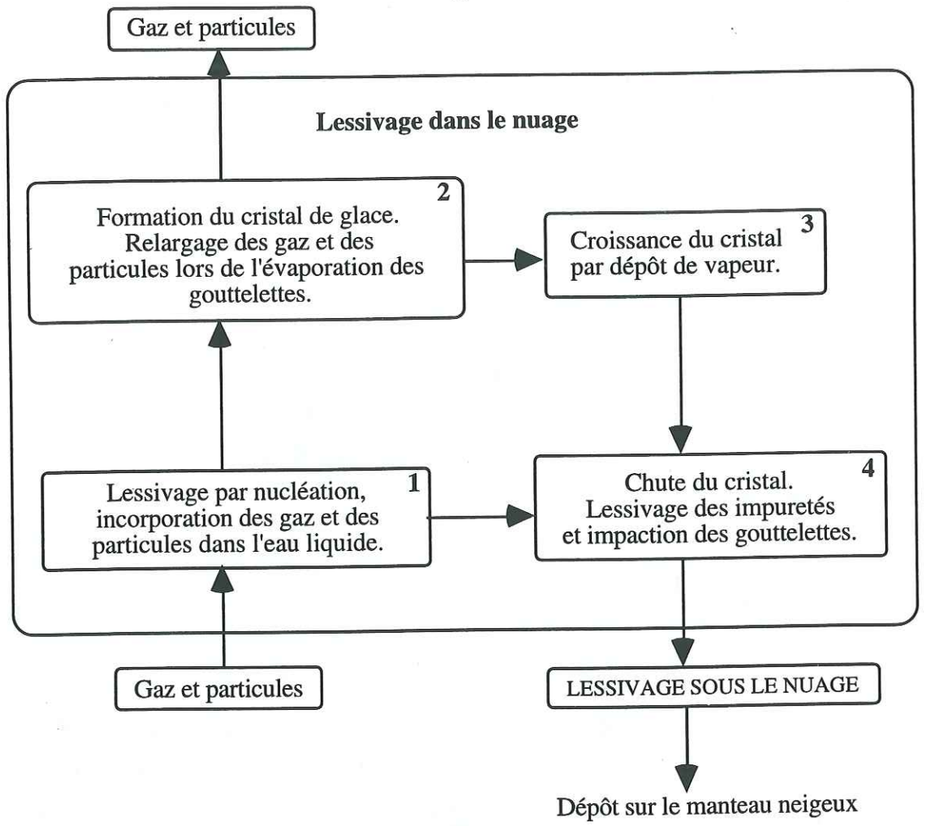


Figure 5.1: *Lessivage des impuretés lors de la formation et de la sédimentation des cristaux de glace.*

Après avoir succinctement décrit la technique de prélèvements des gouttelettes d'eau des nuages, nous présenterons donc, les concentrations en formiate et en nitrate obtenues dans cette eau nuageuse et discuterons de la validité de la loi de Henry, grâce aux concentrations mesurées simultanément dans l'air et dans les gouttelettes. L'analyse des échantillons d'eau de nuage a été effectuée à l'université de Vienne (Kasper, communication personnelle).

2- Méthode de collecte des brouillards.

Un collecteur de brouillard placé en amont du dispositif de prélèvement des gaz, récoltait les gouttelettes nuageuses, selon une technique mise au point à Sönnblick par Kruisz et al. (1993). Cet appareil a été développé pour pouvoir fonctionner même avec des vitesses de vents élevées, et collecte à la fois les gouttes de pluie et les gouttelettes d'eau surfondues. Il se compose d'un impacteur à étage unique additionné d'un écran de protection contre le vent

(Figure 5.2). Monté sur roulement à billes, le collecteur se positionne automatiquement face au vent. Pour un débit de pompage de 86 $m^3.h^{-1}$, la limite inférieure du diamètre aérodynamique est d'environ 7 µm (Kasper, 1994). Ce dispositif nous permet également d'évaluer la teneur en eau du nuage (Kruisz et al.., 1993).

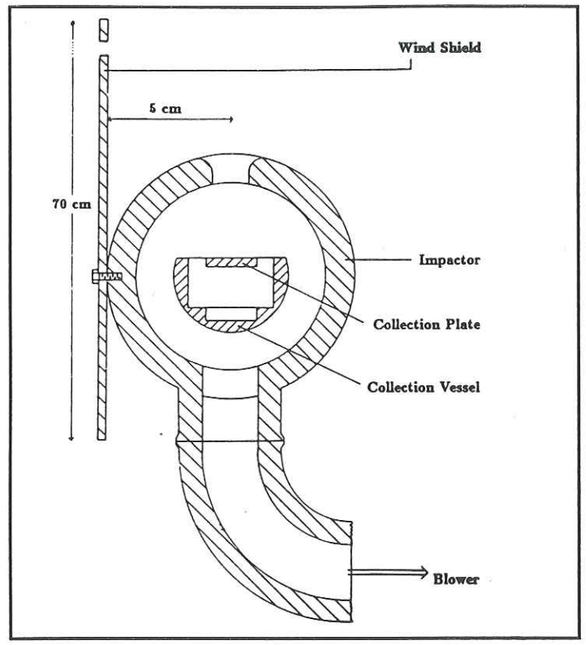
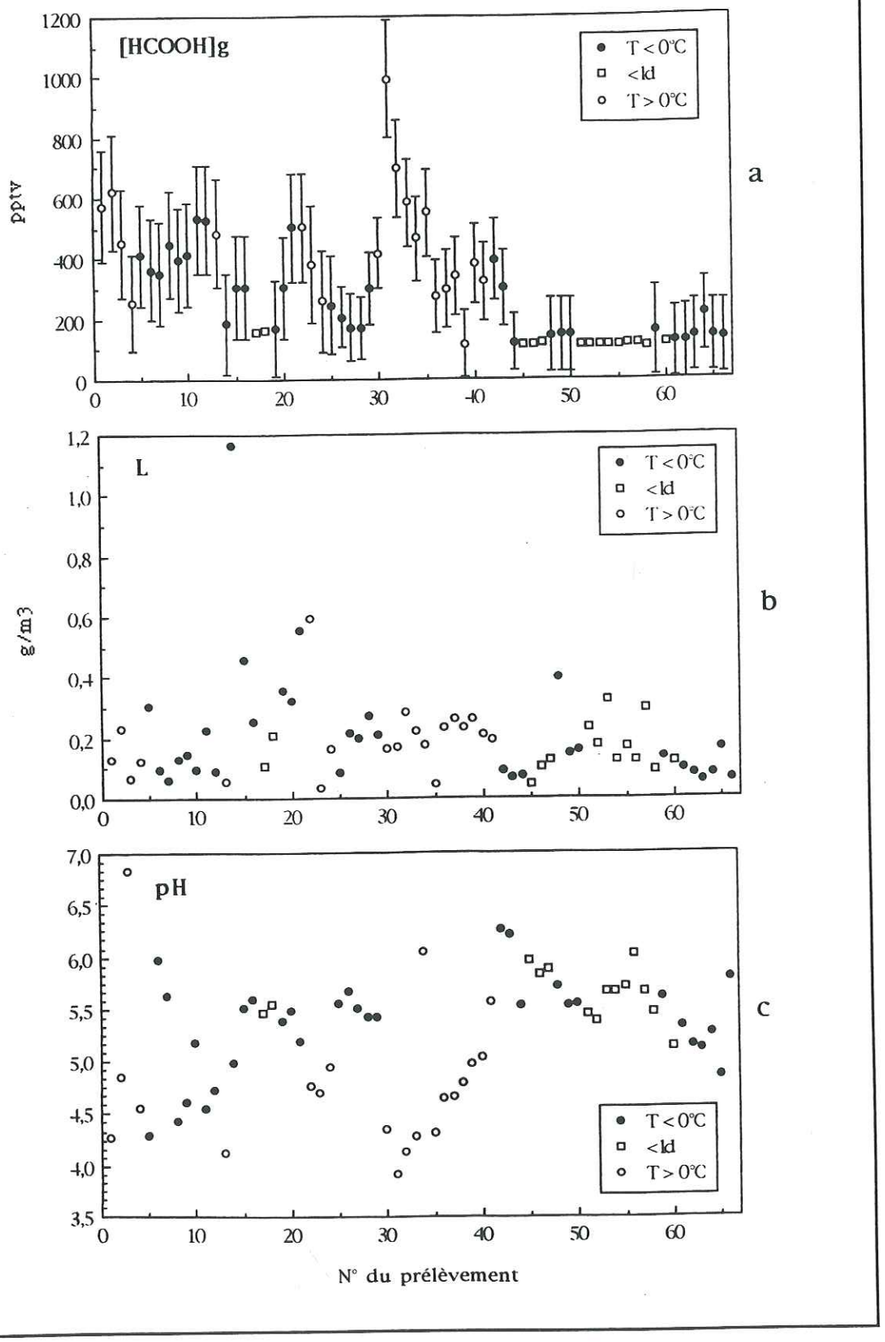


Figure 5.2: *Coupe du dispositif de prélèvement des gouttelettes d'eau des nuages (d'après Kruisz et al., 1993).*

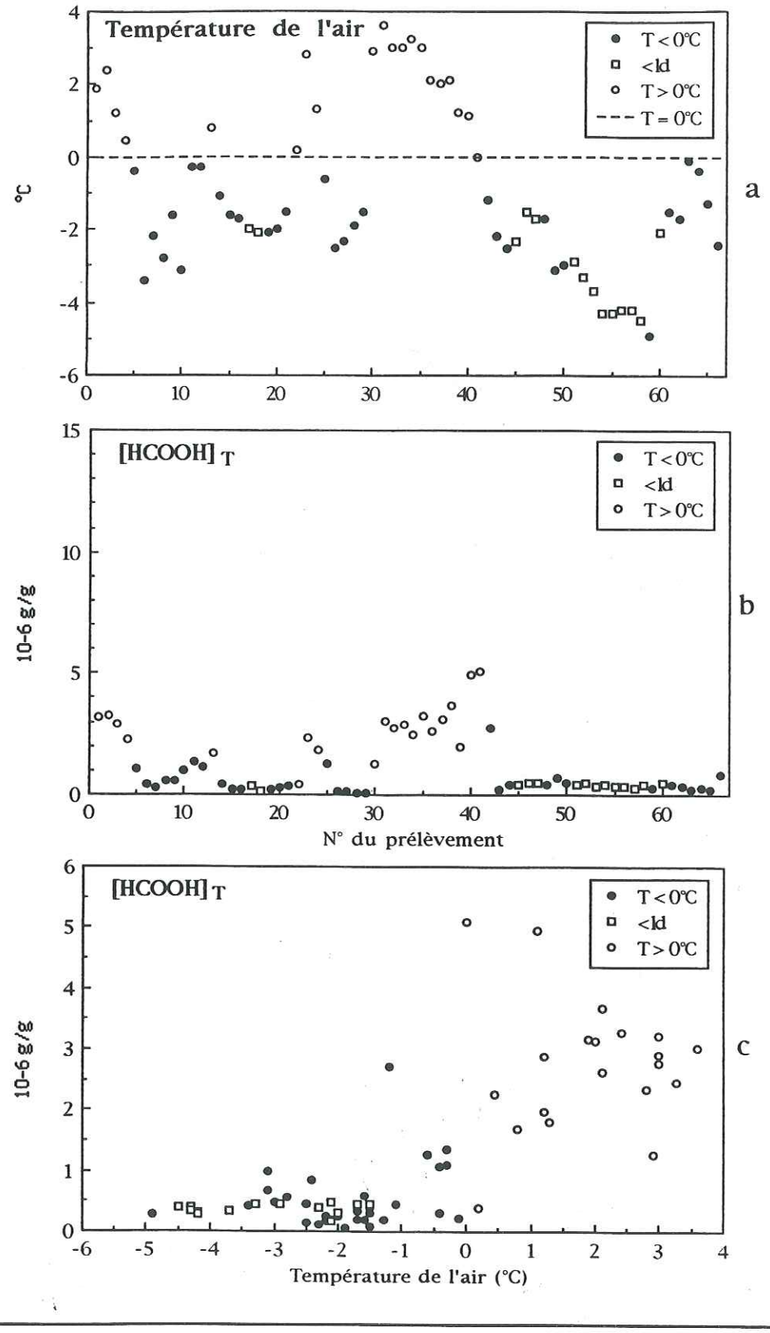
3- Présentation des résultats expérimentaux:

3.1- Discussion des résultats de formiate obtenus dans les échantillons d'eau nuageuse:

Sur les soixante six échantillons d'eau de nuage pour lesquels nous disposons de la totalité des paramètres utiles à l'étude du système $HCOOH_{(g)}/HCOOH_{(aq)}$ à savoir, la concentration gazeuse en HCOOH, la teneur en eau du nuage, le pH des gouttelettes nuageuses, la pression atmosphérique au niveau du nuage et la température de l'air dans le nuage (Figures 5.3 et 5.4), la gamme de concentrations d'$HCOOH_T$ (avec $[HCOOH]_T = [HCOOH] + [HCOO^-]$) observée dans les gouttelettes varie de 0,055 à 5,09 $\mu g.g^{-1}$ (moyenne de 1,17 ± 1,26 $\mu g.g^{-1}$, résultats détaillés en annexe).



Figures 5.3: *a- Concentrations en acide formique dans la phase gazeuse [HCOOH]g (pptv), b- Moyennes sur la durée du prélèvement de la teneur en eau du nuage L ($g.m^{-3}$), c- pH de la solution d'eau récoltée.*



Figures 5.4: *a- Moyenne de la température de l'air T durant chaque prélèvement, b- concentration en formiate dans l'eau récoltée $[HCOOH]_T$, c- $[HCOOH]_T$ en fonction de T. Les concentrations sont exprimées en $\mu g.g^{-1}$.*

L'examen des résultats montrent que les fortes concentrations d'$HCOOH_T$ sont obtenus pour des prélèvements ayant eu lieu quand la température de l'air était positive (Figures 5.4). Par conséquent, ces échantillons ont été récoltés sous forme liquide et non sous forme solide comme les autres. Le tableau 5.1 montre les moyennes des concentrations d'$HCOOH_T$ obtenues en fonction de la température de l'air au moment du prélèvement.

$[HCOOH]_T$ ($\mu g.g^{-1}$)	Moyenne	Écart type	Minimum	Maximum
T≥0°C (n=20)	2,75	1,07	0,40	5,09
T<0°C (n=46)	0,49	0,45	0,055	2,73

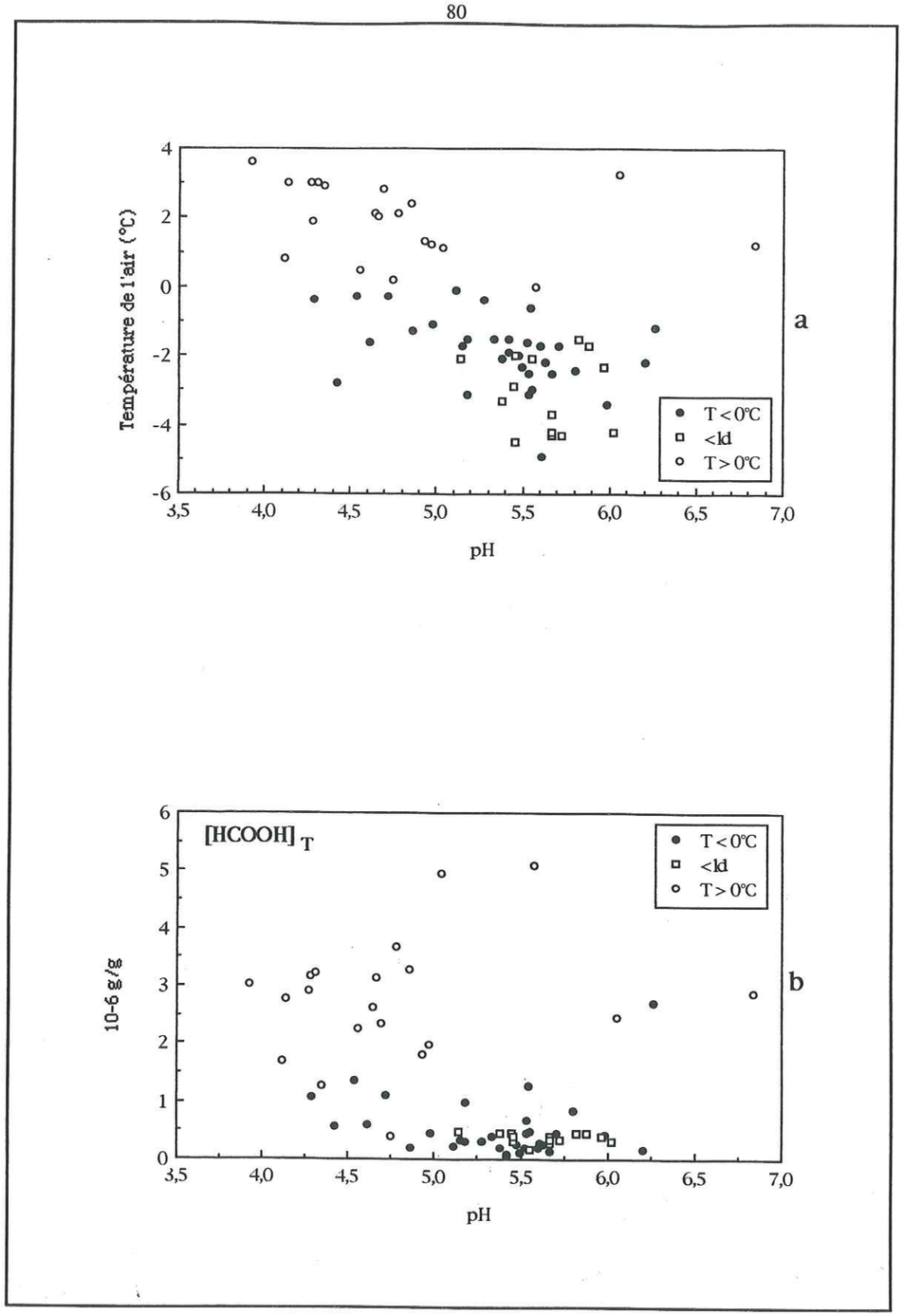
Tableau 5.1: *Moyenne, écart type et extrema de $[HCOOH]_T$ exprimés en $\mu g.g^{-1}$ en fonction de la température de l'air au moment du prélèvement.*

On observe également l'existence d'une relation entre la température de l'air et l'acidité des gouttelettes nuageuses (Figure 5.5a). La majorité des plus fortes concentrations d'$HCOOH_T$ est obtenue dans les échantillons les plus acides (pH entre 4 et 5, Figure 5.5b). Ce résultat semble contraire à ce que prévoit la loi de Henry, nous discuterons ce point dans le paragraphe suivant.

A partir de ces constatations, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses:

La première consiste à penser que les échantillons liquides ont été contaminés pendant leur collecte. En effet, les échanges gaz/liquide ou liquide/liquide sont bien plus rapides que les échanges gaz/solide ou liquide/solide.

Nous pourrions également expliquer cette différence de comportement entre échantillons, par un mécanisme de fractionnement lors du passage en phase solide des gouttelettes surfondues. L'acide formique serait réémis dans l'atmosphère au moment du changement de phase liquide/solide. Cependant, d'après une étude menée par Iribarne et Pyrshnov (1990), le passage en phase solide par rupture de surfusion des gouttelettes d'eau, n'engendre pas de modification de la composition chimique, tout au moins pour les espèces HNO_3, HCl, NH_3 et H_2O_2. Or, si l'on observe les concentrations moyennes des principales espèces ioniques contenues dans les échantillons d'eau de nuage, selon leur nature physique au moment de la collecte (tableau 5.2), on s'aperçoit que les échantillons prélevés à l'état liquide ont une charge ionique beaucoup plus importante que les échantillons collectés sous forme solide, la différence de teneurs entre les deux catégories d'échantillons étant particulièrement marquée pour les ions NH_4^+ et NO_3^- (étudiés par Iribarne et Pyrshnov (1990)) ainsi que pour les ions SO_4^{2-} et Ca^{2+}.



Figures 5.5: *Température de l'air T en °C (a) et $[HCOOH]_T$ exprimée en $\mu g.g^{-1}$ (b), en fonction du pH de l'échantillon.*

Tableau 5.2: *Moyennes et écarts types des concentrations en sodium, ammonium, potassium, calcium, magnésium, chlorure, nitrite, nitrate, sulfate et formiate, en fonction de l'état physique des échantillons au moment de leur collecte (d'après Kasper, communication personnelle).*

($ng.g^{-1}$)	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$HCOO^-$
Liquide (n=17)	639 ± 575	9793 ± 5064	294 ± 195	3614 ± 4054	273 ± 196	1090 ± 802	41 ± 58	11966 ± 9238	21658 ± 12038	2778 ± 821
Mixte (n=8)	554 ± 534	3981 ± 6124	193 ± 119	964 ± 1127	132 ± 136	703 ± 637	20 ± 13	5654 ± 8060	6246 ± 9558	1272 ± 1635
Solide (n=41)	420 ± 435	998 ± 1646	318 ± 410	307 ± 531	42 ± 60	588 ± 640	10 ± 12	1221 ± 2678	1625± 2715	470 ± 442

La différence de composition entre nos échantillons d'eau de nuage liquides et les prélèvements solides ne semble donc pas liée à un phénomène de fractionnement mais plutôt à une origine différente des apports atmosphériques, c'est à dire à l'arrivée de masse d'air de compositions différentes. Il faut noter que de fortes teneurs en NH_4^+, NO_3^- et SO_4^{2-} sont souvent caractéristiques d'une pollution d'origine anthropique. Collett et al. (1989) ont d'ailleurs observé dans le National Sequoïa Park (1856m d'altitude, Californie) qu'à l'avant des fronts froids, les masses d'air chaud étaient plus chargées en aérosol et en gaz que les masses d'air ayant une circulation "normale" vallée/montagne. Ils expliquent cela, par le fait qu'en avançant, la masse d'air froid va s'infiltrer progressivement sous la masse d'air chaud initialement en contact avec de l'air pollué issue de la vallée de San Joaquin. Cette infiltration (Figure 5.6) va être à l'origine de la formation de brouillard et d'un mixage important des couches atmosphériques qui, si la perturbation est suffisamment importante, peut surmonter la circulation vallée/montagne. Il en résultera une augmentation des polluants au dessus des zones survolées par le front.

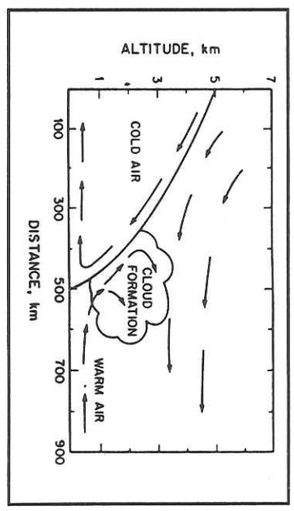


Figure 5.6: *Comportement type des masses d'air chaud et froid durant l'avancée d'un front froid. Sur la figure, la masse d'air froid progresse vers la droite, s'infiltrant sous la masse d'air chaud moins dense (d'après Collett et al., 1989).*

Nous retrouvons ce phénomène lors de l'épisode météorologique qui s'est déroulé du 10 au 13 Juin 1993 à Sönnblick. En effet, d'après les données météorologiques (Kasper, communication personnelle) et les observations sur le terrain, les journées du 10 et 11 juin correspondent à l'arrivée d'un front froid en provenance du sud/sud-ouest. Ensuite, la masse d'air froid s'est installée au dessus de Sönnblick (journées du 12 et 13 Juin). Les concentrations en formiate des onze échantillons récoltés à l'état liquide les 10 et 11 Juin sont toutes très élevées (3,26 ± 0,93 $\mu g.g^{-1}$ en moyenne, prélèvements n° 31 à 41) en comparaison à celles des prélèvements du 12 et 13 Juin (moyenne: 0,49 ± 0,48 $\mu g.g^{-1}$, prélèvements n° 42 à 66).

D'après le tableau 5.3, la gamme de concentrations $[HCOOH]_T$ observée au cours de cette étude correspond à celle des travaux antérieurs. Au vu de ces chiffres, nous sommes tentés de séparer ces études en deux groupes, les échantillons collectés:

- dans la vallée du Pô (Winiwarter et al., 1988 et Facchini et al., 1992), en Californie (Collett et al., 1989) et ceux de cette étude collectés lors de températures de l'air positives, qui correspondent à des brouillards plus ou moins pollués.
- à Sönnblick en 1991 (Brantner et al., 1994), à White Mountain Face (Weathers et al., 1988) et les nôtres prélevés lors de températures de l'air négatives, qui caractérisent des brouillards "propres" ou "de bruit de fond".

3.2- Discussion des teneurs en nitrate obtenus dans l'eau des nuages:

Nous avons adopter la notation $[NO_3^-]_T$ pour désigner la concentration totale en nitrate observée dans les gouttelettes, le nitrate pouvant correspondre à une espèce gazeuse (HNO_3) ou particulaire (NH_4NO_3 ou autres):

$$[NO_3^-]_T = [NO_3^-]_g + [NO_3^-]_{aérosol}$$

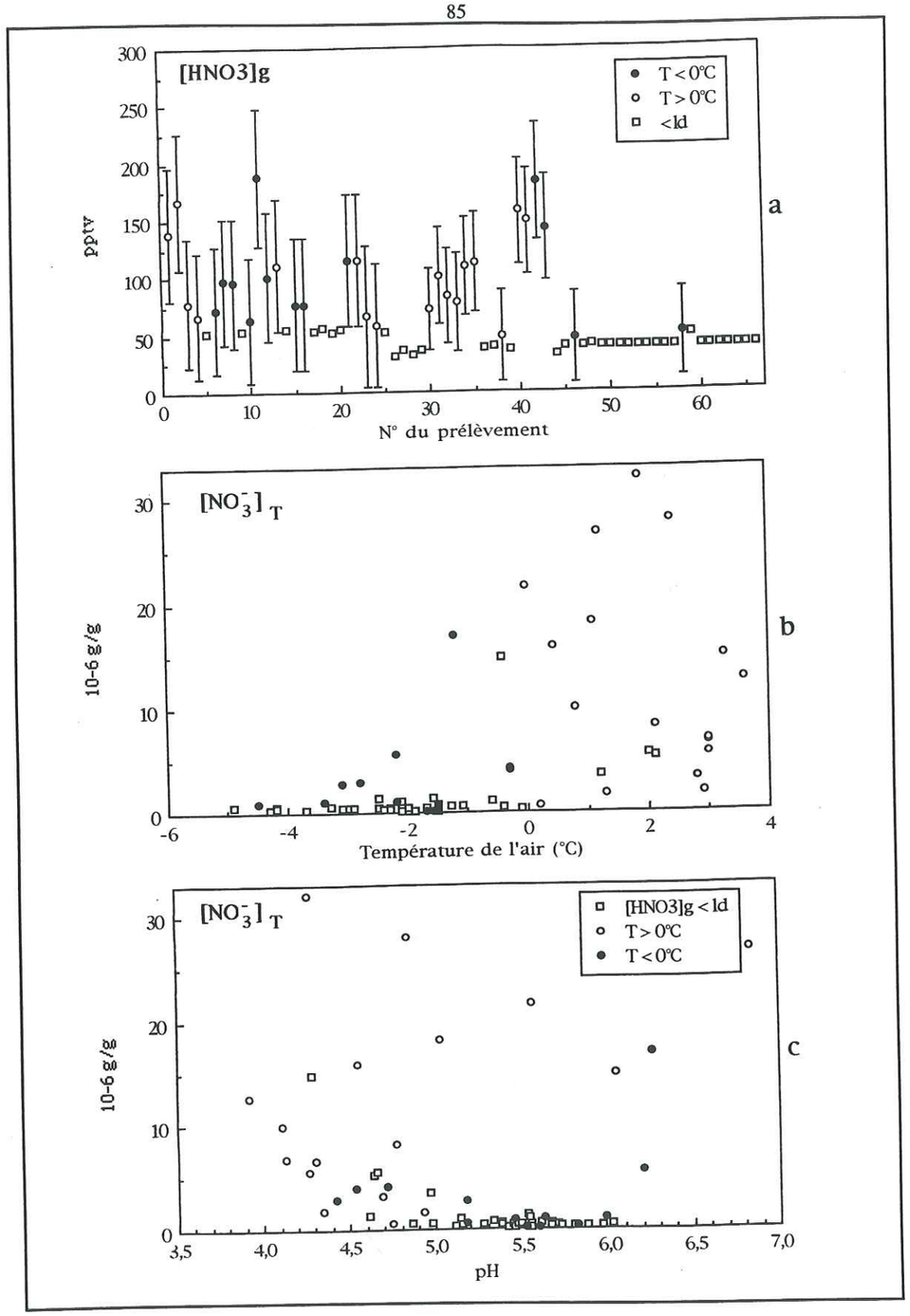
La moyenne obtenue sur l'ensemble des échantillons d'eau de nuage examiné, est de 4,57 ± 7,41 $\mu g.g^{-1}$. Comme pour l'acide formique, les prélèvements correspondants à une température de l'air positive se distinguent des autres échantillons par de plus fortes concentrations (Tableau 5.4, Figures 5.7).

$[NO_3^-]_T$ ($\mu g.g^{-1}$)	Moyenne	Écart type	Minimum	Maximum
Total (n=66)	4,57	7,41	0,12	32,08
T ≥ 0°C (n=20)	11,48	9,24	0,69	32,08
T < 0°C (n=46)	1,56	3,27	0,12	17,00

Tableau 5.4: *Moyenne, écart type et extrema de $[NO_3^-]_T$ exprimés en $\mu g.g^{-1}$ en fonction de la température de l'air au moment du prélèvement.*

Site	$[HCOOH]_T$ ($\mu g.g^{-1}$)	Gamme des pH	Période des prélèvements	Référence
Sönnblick (3106m, Autriche)	0,49 (0,055 - 2,73)	4,29 - 6,26	mai/juin 1993	Ce travail (T<0°C)
	2,75 (0,40 - 5,09)	3,92 - 6,84		Ce travail (T≥0°C)
Sönnblick	0,39 (0,32 - 0,51)	3,84 - 4,96	mai 1991	Brantner et al., 1994
White Face Mountain (1500m, NY USA)	0,36 (0,10 - 1,10)	3,17 - 4,63	entre mai 1984 et novembre 1985	Weathers et al., 1988
Vallée du Pô (50m, Italie)	1,30 (0,41 - 7,73)	4,00 - 6,26	novembre 1985 et 1986	Winiwarter et al., 1988
(300km au sud de Sönnblick)	1,76	3,2 - 6,5	novembre 1989	Facchini et al., 1992
Sequoia National Park (1856m, CA USA)	2,54 (0,88 - 4,80)	4,8 - 5,7	printemps 1986	Collett et al., 1989

Tableau 5.3: *Moyennes et extrema des concentrations en $[HCOOH]_T$ ($\mu g.g^{-1}$) mesurées dans des gouttelettes d'eau de nuages ou de brouillards par différents groupes, gammes de pH de ces échantillons et dates de prélèvements.*



Figures 5.7: *(a) Concentration en acide nitrique dans la phase gazeuse $[HNO_3]_g$ (pptv), $[NO_3^-]_T$ ($\mu g.g^{-1}$) en fonction de la température de l'air (b) et en fonction du pH (c).*

4- Examen des résultats par rapport à la loi de Henry:

4.1- Rappels sur la loi de Henry appliquée aux calculs des équilibres gaz/liquide dans un système nuageux.

Pour toute espèce gazeuse, X_g, soluble dans l'eau, et pouvant être assimilée à un gaz parfait, on peut écrire l'équilibre :

$$X_g \leftrightarrow X_{aq} \qquad \text{avec } K = \frac{(X_{aq})}{P_x} \qquad (R5.1)$$

où K est la constante de partage, (X_{aq}) l'activité de l'espèce X en solution aqueuse et P_x la pression partielle de X en phase gazeuse. Par définition, $(X_{aq}) = \Gamma_x [X_{aq}]$, Γ_x étant le coefficient d'activité de X, et $[X_{aq}]$ sa concentration. En utilisant l'hypothèse des solutions infiniment diluées (à savoir Γ_x tend vers un quand la fraction molaire du composé tend vers zéro, la solution se comporte alors comme une solution idéale), on peut écrire $(X_{aq}) = [X_{aq}]$ d'où $K = \frac{[X_{aq}]}{P_x} = K_H$, K_H étant le coefficient de Henry le plus souvent exprimé en $mol.l^{-1}.atm^{-1}$. Pour le cas des gouttelettes nuageuses, les concentrations des espèces dissoutes sont suffisamment diluées pour justifier une telle hypothèse. Ce coefficient de Henry reflète la solubilité physique du gaz, mais ne prend pas en considération toutes les réactions de type "acide-base" qui peuvent intervenir ultérieurement dans l'eau. Pour les composés ionisables dans l'eau, il faut modifier l'expression de cette loi en y introduisant un paramètre supplémentaire: le pH de la solution. Ainsi, soit HX un gaz acide qui se dissocie partiellement dans l'eau, on a alors:

$$HX_g \leftrightarrow HX_{aq} \qquad \text{avec } K_H = \frac{[HX_{aq}]}{P_{HX}} \qquad (R5.2)$$

et

$$HX_{aq} \leftrightarrow H^+ + X^- \text{ avec } K_a = \frac{(H^+)\cdot(X^-)}{(HX)} \qquad (R5.3)$$

où K_a est la constante de dissociation du composé HX. On peut définir une "pseudo constante de Henry", K_{H^*} (Schwartz, 1984), qui prendra en compte les réactions de ionisation "acide-base" intervenant en phase aqueuse:

$$K_{H^*} = K_H (1+K_a/[H^+]) \qquad (R5.4)$$

Les expressions de K_a et K_H sont dépendantes de la température.

En appliquant la loi de Henry aux équilibres gaz/liquide d'un système nuageux, on peut calculer la fraction d'acide organique incorporée dans la phase liquide en fonction de K_{H^*},T et L (Warneck, 1986):

$$\varepsilon = 1/(1 + 12.10^6/ K_{H^*} T L) \quad (R5.5)$$

on peut alors exprimer la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse (c_s) en fonction de la concentration dans la phase gazeuse (c):

$$c_s = \varepsilon c P M/R T L \quad (R5.6)$$

où P (exprimée en Pascal) est la pression atmosphérique au niveau des nuages, M la masse moléculaire de HX, R la constante des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et L la teneur en eau du nuage (en $g.m^{-3}$).

4.2- Étude du couple $HCOOH_{(g)}/HCOOH_{(aq)}$ dans le système nuageux de Sönnblick.

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux équilibres suivants, ayant lieu à l'intérieur de la masse nuageuse:

$$HCOOH_g \leftrightarrow HCOOH_{aq} \quad (1) \quad \text{avec } K_H = \frac{[HCOOH]}{P_{HCOOH}} \quad (R5.7)$$

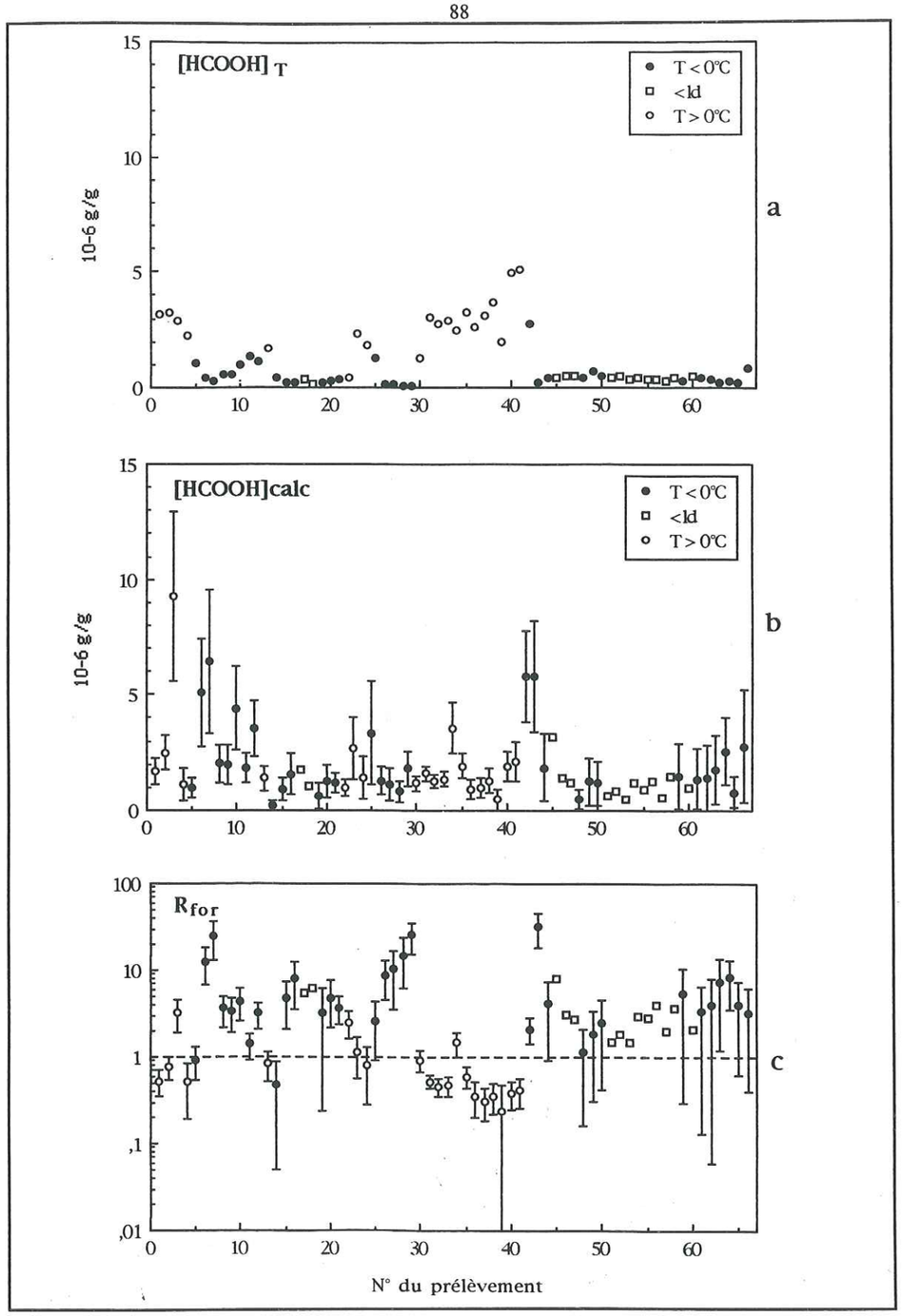
et

$$HCOOH_{aq} \leftrightarrow H^+ + HCOO^- \quad (2) \quad \text{avec } K_a = \frac{\left(H^+\right)\cdot\left(HCOO^-\right)}{(HCOOH)} \quad (R5.8)$$

L'acide formique étant un acide faible, l'équilibre (1) est dépendant de l'équilibre (2), lui-même fonction de l'acidité de la gouttelette d'eau du nuage. Donc comme nous l'avons vu au paragraphe 4.1, pour étudier la répartition de l'acide formique entre la phase gaz et la phase aqueuse, nous devons utiliser K_{H^*}:

$$K_{H^*} = \frac{[HCOOH]+\left[HCOO^-\right]}{P_{HCOOH}} = K_H \cdot \left(1+\frac{K_a}{\left[H^+\right]}\right) \quad (R5.9)$$

Nos résultats sont-ils en accord avec la loi de Henry? Afin de répondre à cette question, nous avons calculé d'après l'équation R5.6, la concentration en acide formique théorique, $[HCOOH]_{calc}$, que nous devrions observer dans les gouttelettes d'eau du nuage si les équilibres de la loi de Henry sont respectés (Figures 5.8).



Figures 5.8: *$[HCOOH]_T$ (a), $[HCOOH]_{calc}$ (b) exprimées en $\mu g.g^{-1}$ et écart à la loi de Henry R_{for} (c), pour chacun des prélèvements.*

Pour ces calculs, nous avons utilisé les expressions de K_H et K_a suivantes (Winiwarter et al. (1988), Wagman et al. (1965), Chao et Zwolinsky (1978) et Keene et Galloway (1986)) à savoir:

$$K_H = 5527 \exp(5736(1/T - 1/298)) \quad (R5.11)$$

et

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-4} \exp(151(1/T - 1/298)) \quad (R5.12)$$

Le tableau 5.5 montre l'influence respective de chacun de ces 3 paramètres sur la concentration calculée $[HCOOH]_{calc}$.

	Augmentation de $[HCOOH]_g$	Augmentation de L	Augmentation du pH
$[HCOOH]_{calc}$ augmente	•		•
$[HCOOH]_{calc}$ baisse		•	

Tableau 5.5: *Sensibilité de $[HCOOH]_{calc}$ à l'évolution de la concentration en phase gazeuse $[HCOOH]_g$, de la teneur en eau L et du pH.*

Nous avons également défini le rapport R_{For}, représentant l'écart des résultats à la loi de Henry (Figures 5.8):

$$R_{For} = \frac{[HCOOH]_{calc}}{[HCOOH]_T} \quad (R5.13)$$

$[HCOOH]_T$ étant la concentration en formiate obtenue expérimentalement. Nous allons distinguer dans la discussion les échantillons collectés à l'état liquide (T≥0°C) de ceux prélevés sous forme solide (T<0°C).

4.2.1- Les échantillons liquides (T≥0°C): Déviation à la loi de Henry négative (R_{For}≤1).

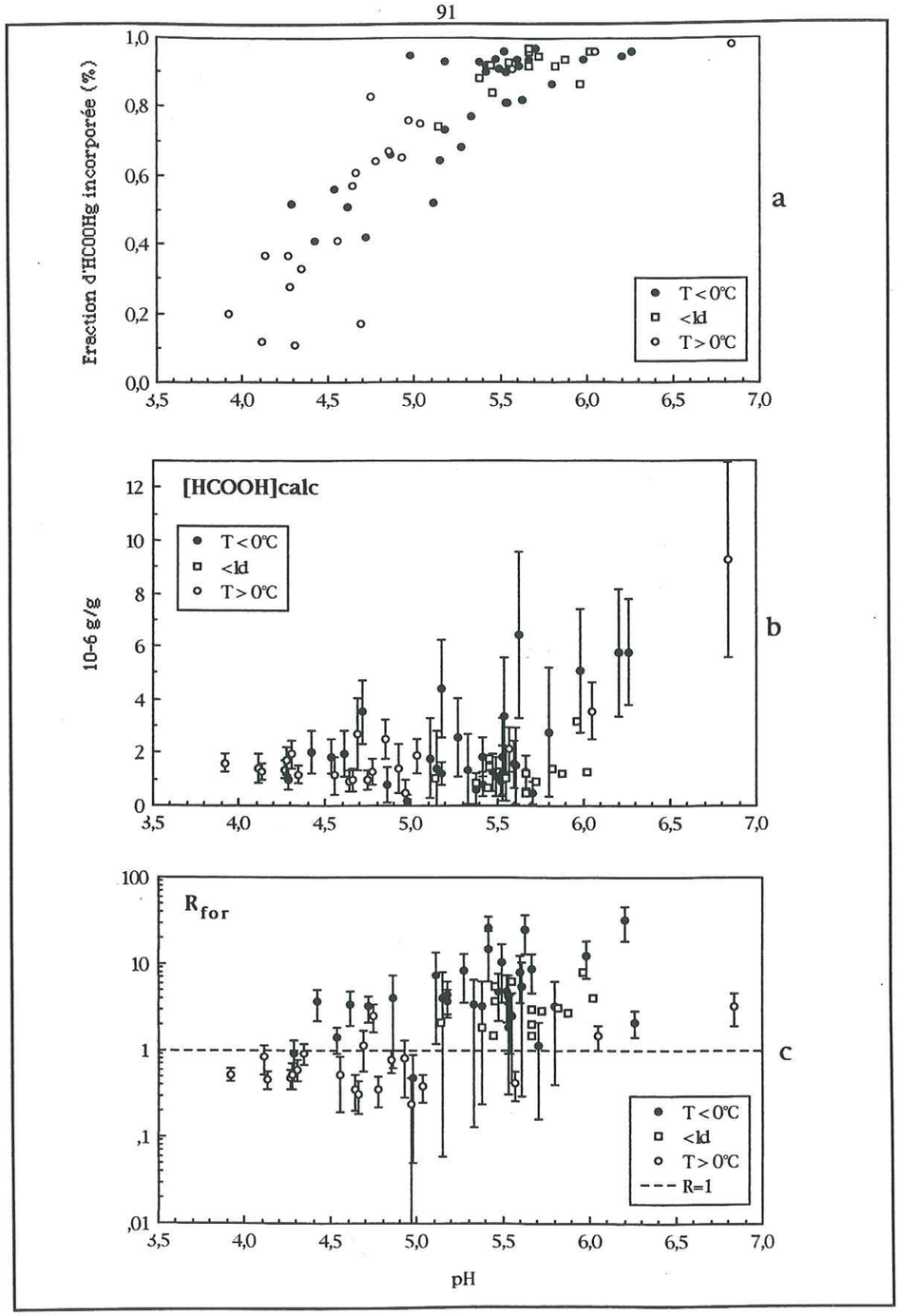
La moyenne (0,84 ± 0,74) obtenue pour R_{For} sur ces 20 échantillons (tableau 5.6) indique une relativement bonne concordance entre la théorie et l'observation. Il faut noter toutefois, que dans 16 cas sur 20, R_{For} est inférieur à 1 (l'écart maximal trouvé entre ce que prévoit la loi de Henry et nos résultats expérimentaux étant voisin d'un facteur 4). Physiquement, cela signifie donc que la gouttelette d'eau est sursaturée en acide formique par rapport à l'équilibre. On peut se demander alors, si une partie du formiate mesurée dans les gouttelettes, ne se trouve pas en fait sous une autre forme, le formiate d'ammonium par exemple. En effet, ces échantillons contiennent en moyenne dix fois plus d'ammonium (tableau 5.2) que les échantillons collectés à l'état de glace. Nous avons suggéré auparavant

que ces prélèvements pouvaient provenir de masses d'air polluées. On peut penser que ces masses d'air contiennent des panaches de combustion, composés entre autres de particules de formiate d'ammonium comme peuvent le suggérer les travaux de Legrand et al. (1992). La présence de ces particules pourrait alors expliquer les fortes concentrations obtenues pour $[HCOOH]_T$ dans les échantillons à faibles valeurs de pH, alors que la loi de Henry favorise les fortes teneurs en formiate pour les pH élevés (Figure 5.9b).

	Moyenne	Écart type	Minimum	Maximum
R_{For} pour T≥0°C (n=20)	0,84	0,74	0,24	3,22
R_{For} pour T<0°C (n=32)	6,91	7,46	0,47	32,07
R_{For} pour T<0°C et $[HCOOH]_g$<ld (n=14)	3,41	1,85		

Tableau 5.6: *Moyenne, écart type et extrema de R_{For} en fonction de la température de l'air au moment de l'échantillonnage, et calculés à partir des mesures d'$[HCOOH]_g$ inférieures à la limite de détection.*

Au sein d'une même masse nuageuse, les gouttelettes d'eau peuvent avoir des compositions chimiques très hétérogènes (Noone et al., 1988) et donc des valeurs de pH différents. Perdue et Beck (1988) ont montré que le mélange de gouttes de pH différents, individuellement en équilibre avec l'atmosphère, abouti à une solution qui va devoir réémettre ou adsorber des espèces gazeuses afin de rétablir l'équilibre avec son environnement atmosphérique local. Simultanément, le pH de cette solution va évoluer. Les calculs qui tentent de relier le pH d'une solution regroupant un grand nombre de gouttes, la concentration de cette solution en composés volatils et les pressions partielles atmosphériques de ces espèces, sont corrects uniquement dans les cas où les différentes gouttes ont des valeurs de pH homogènes. Pandis et Seinfeld (1991) ont calculé que ces hétérogénéités peuvent aboutir à un échantillon liquide sursaturé en acides faibles et en NH_3 par rapport à la phase gazeuse. Pour une espèce comme HCOOH, la déviation à la loi de Henry sera constatée pour les pH supérieurs au pK_a. Le pK_a de $HCOOH/HCOO^-$ étant de l'ordre de 3,75, l'ensemble de nos mesures de pH sont au dessus de cette valeur. Les plus grands écarts sont attendus pour les pH allant de 4 à 7, Pandis et Seinfeld (1991) prévoyant alors un facteur de déviation pouvant dépasser 3. Nous trouvons donc ici une interprétation possible de nos résultats.



Figures 5.9: *Fraction ε d'$HCOOH_g$ incorporée en phase aqueuse (a), $[HCOOH]_{calc}$ ($\mu g.g^{-1}$,b) et écart à la loi de Henry R_{for} (c), en fonction du pH des échantillons.*

4.2.2- Les échantillons solides (T<0°C): Déviation à la loi de Henry positive (R_{For}>1).

Sur 46 mesures, 14 montrent une concentration en formiate en phase gazeuse inférieure à la limite de détection, l'incertitude sur le calcul de R_{For} est alors trop importante pour aller plus avant dans la discussion. En revanche, les 32 mesures restantes indiquent une concentration moyenne pour R_{For} de 6,91 ± 7,46, R_{For} est donc supérieur à 1! Les échantillons sont donc sous saturés en acide formique par rapport à l'équilibre. On rejoint ici les conclusions des travaux de Winiwarter et al. (1988) et de Facchini et al. (1992). Ces deux études ont été menées dans la vallée du Pô en Italie, à 300 km au sud de notre site de travail.

Les arguments avancés par Pandis et Seinfeld (1991) ne peuvent expliquer ici les écarts à la loi de Henry. En effet, les échantillons collectés à l'état solide montrent une sous saturation en acide formique par rapport à la phase gaz. Autrement dit, la concentration $[HCOOH]_T$ est inférieure à $[HCOOH]_{calc}$.
Winiwarter et al. (1992) ont démontré que la variabilité de la teneur en eau au cours d'un prélèvement pouvait conduire à surestimer jusqu'à un facteur 20 (parfois plus), la concentration $[HCOOH]_{calc}$. La déviation à la loi de Henry est dans ce cas, dépendante du coefficient de la loi de Henry K_{H*} (donc par conséquent du pH de la solution et de la solubilité du composé) et des fluctuations de la teneur en eau, et non de la concentration totale de l'espèce. La déviation sera d'autant plus importante que la solubilité du composé sera grande, donc que le pH sera élevé c'est le cas de l'acide formique.

D'autres hypothèses peuvent également être suggérées pour expliquer un facteur R_{For} supérieur à 1:

Facchini et al. (1992) émettent l'idée que les changements de température entre le terrain et le laboratoire d'analyse peuvent provoquer une modification de l'acidité de la solution ainsi qu'une évolution de sa composition chimique.

Il est également possible que les conditions d'équilibre à l'intérieur du nuage ne soient pas respectées. En effet, les discussions précédentes sont basées sur l'hypothèse que la phase gaz est en équilibre avec la phase aqueuse des gouttelettes nuageuses, puisque le transport par diffusion à l'interface air/goutte et le transport de masse à travers l'interface sont relativement rapides (de l'ordre de quelques minutes, Schwartz 1986) comparés au temps d'échantillonnage (≥30 minutes). Cependant, Chang et Hill (1980) et Gill et al. (1983) proposent que la présence d'un film organique à la surface des gouttes pourrait réduire les transferts de masse à travers l'interface air/goutte nuageuse. Des composés organiques

hydrophobes ont d'ailleurs été détectés dans des brouillards pollués (Capel, 1991). Cet effet pourrait engendrer de grandes déviations dans l'équilibre gaz/liquide pour les pH où un important transfert de masse à travers l'interface est attendu. Cette dernière hypothèse semble peu probable pour nos résultats, car nous sommes en face d'échantillons peu chargés (tableau 5.2), donc à priori peu pollués.

4.3- Comportement des résultats d'$[NO_3^-]_T$ vis à vis de la loi de Henry.

Intéressons nous maintenant à l'équilibre entre l'acide nitrique gazeux et le nitrate incorporé dans les gouttelettes nuageuses:

$$HNO_{3g} \leftrightarrow H^+ + NO_3^- \qquad (R3) \quad \text{avec } K_{HNO3} = \frac{\left(H^+\right)\cdot\left(NO_3^-\right)}{P_{HNO3}} \qquad (R5.14)$$

Cette constante dépend de la température, elle suit la loi de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_{HNO3}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (R5.15)$$

où ΔH représente la variation d'enthalpie de la réaction.

En intégrant l'équation (R5.15) à l'aide des données fournies par Brimblecombe et Clegg (1988) (K_{298}=2,45.10^6 mol^2.kg^{-2}.atm^{-1}, dH_{298}=-73,1 kJ.mol^{-1},dCp=140,04 J.mol^{-1}.K^{-1}), on obtient les valeurs de K_{HNO3} selon la température de l'air. On peut alors définir une pseudo constante de Henry:

$$K_{HNO3*} = \frac{K_{HNO3}}{\left[H^+\right]} \qquad (R5.16)$$

En appliquant l'équation (R5.5), nous trouvons qu'ε est peu différent de 1. Cela confirme le caractère fort de l'acide nitrique. En procédant de manière identique à l'étude du couple acide formique/formiate, on peut calculer $[NO_3^-]_{calc}$ d'après l'équation (R5.6) et définir R_{HNO3} (Figures 5.10):

$$R_{HNO3} = \frac{\left[NO_3^-\right]_{calc}}{\left[NO_3^-\right]_T} \qquad (R5.17)$$

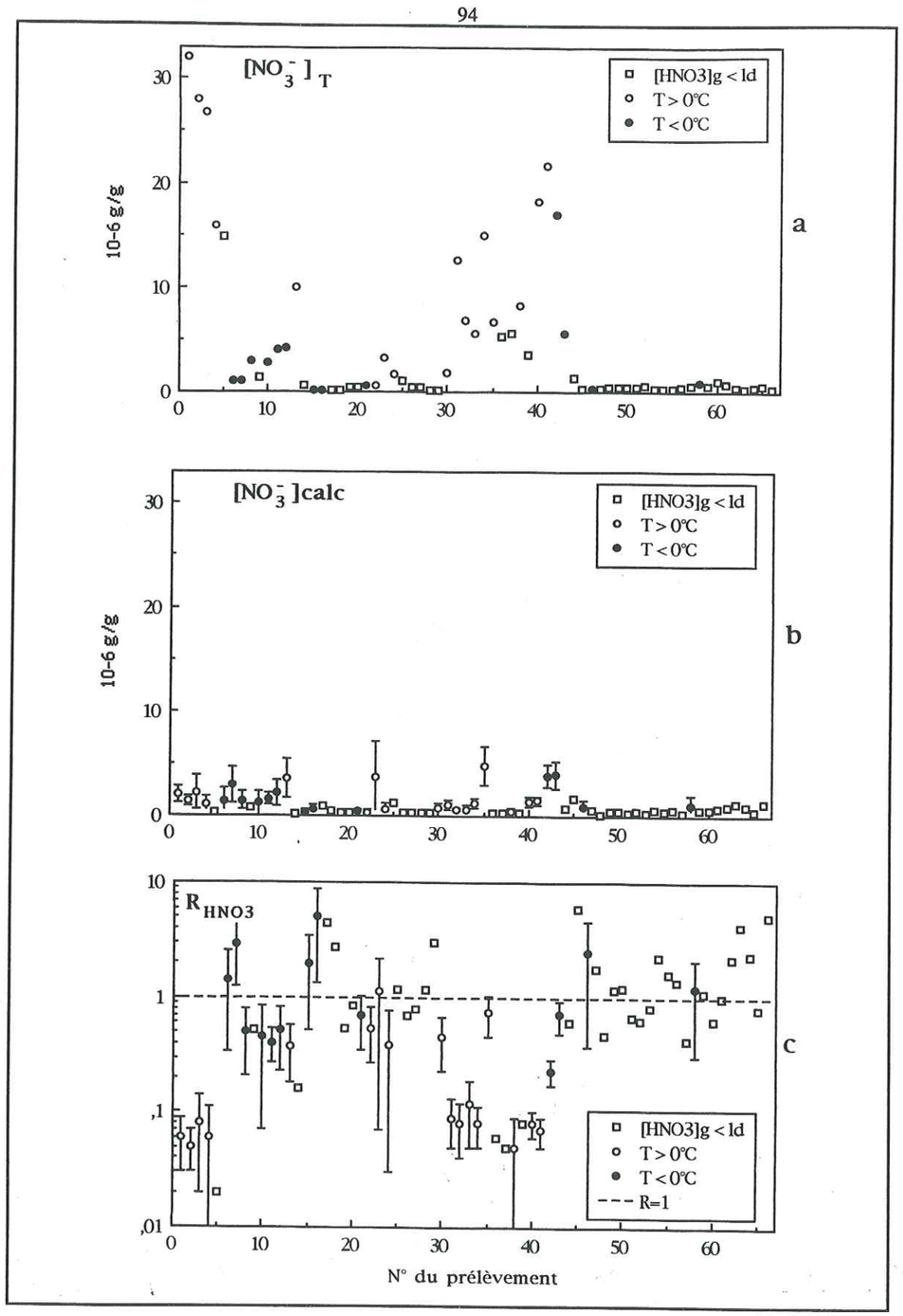


Figure 5.10: *$[NO_3^-]_T$ (a),$[NO_3^-]_{calc}$ (b) exprimés en $\mu g.g^{-1}$et R_{HNO3} (c) pour chacun des prélèvements.*

4.3.1- Les échantillons liquides: $R_{HNO3} < 1$

Sur 17 prélèvements, nous obtenons une moyenne pour R_{HNO3} de 0,26 ± 0,30 (tableau 5.7). Il y a donc en moyenne un facteur 4 entre les prédictions de la loi de Henry et nos résultats expérimentaux, le facteur maximal de déviation étant égal à 20. L'explication la plus probable ici, doit être la forte composante particulaire dans le calcul de $[NO_3^-]_T$. En effet, le tableau 5.2 rappelle que ce groupe d'échantillons est très chargé comparé aux prélèvements collectés lors de températures de l'air négatives. Contrairement à l'acide formique, l'incorporation de l'acide nitrique qui se comporte comme un acide fort, ne dépend pas du pH des gouttelettes ($\varepsilon \approx 1$). Cependant, les fortes concentrations d'$[NO_3^-]_T$ rencontrées correspondent, tout comme pour $[HCOOH]_T$, aux faibles valeurs de pH (3,9<pH<5). Cela tend une fois de plus à renforcer l'idée qu'il s'agit, pour la plupart, d'échantillons d'eau de nuages acides provenant de masses d'air polluées fortement chargées en aérosols.

	Moyenne	Écart type	Minimum	Maximum
R pour T≥0°C (n=17)	0,26	0,30	0,05	1,12
R pour T<0°C (n=13)	1,42	1,33	0,23	5,05
R pour $[HNO_3]_g$<ld (n=36)	1,45	1,44		

Tableau 5.7: *Moyennes, écart types et extrema de R_{HNO3} en fonction de la température de l'air au moment de l'échantillonnage, et calculés à partir des mesures d'$[HNO_3]_g$ inférieures à la limite de détection.*

4.3.2- Les échantillons solides: $R_{HNO3} > 1$

Pour les 13 concentrations en notre possession (tableau 5.7) la valeur moyenne de R_{HNO3} (1,42 ± 1,33) montre un bon respect de la loi de Henry si l'on tient compte des incertitudes de mesures. Le facteur de déviation maximum à cette loi est d'environ 5. Ici encore, nous pouvons mettre en cause la variabilité de la teneur en eau du prélèvement (Winiwarter et al., 1992).

Pour finir, il faut noter que plus de la moitié de nos résultats en nitrate, ont une concentration gazeuse en acide nitrique inférieure à la limite de détection. En conséquence, les incertitudes sur $[NO_3^-]_{calc}$ et donc sur R_{HNO3} sont trop importantes pour pouvoir discuter en détails ces résultats. Nous les avons toutefois mentionnés sur les graphiques dans le but d'accéder aux ordres de grandeur des différentes valeurs.

5- Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu souligner la difficulté d'obtenir des mesures de pH et de teneur en eau dans un milieu inhomogène, qui soient le reflet des conditions physico-chimiques régnant dans le nuage. Pour ces raisons, l'application de la loi de Henry dans les problèmes de chimie atmosphérique peut amener à de nombreuses erreurs, et doit se faire dans le but unique d'accéder aux ordres de grandeurs des concentrations.

En montrant l'existence d'écarts à la loi de Henry pour l'acide formique à Sönnblick , cette étude a élargi les conclusions des travaux de Winiwarter et al. (1988) et Facchini et al. (1992), à un site d'atmosphère européenne de bruit de fond.

N'ayant pas pu différencier la composante d'origine particulaire de la composante d'origine gazeuse lors des mesures portant sur la phase aqueuse pour chacun des acides étudiés, nous ne pouvons pas trancher sur l'éventuelle différence de comportement entre l'acide formique et l'acide nitrique lors de leur incorporation dans les gouttelettes. Et, si l'amélioration apportée depuis cette expérience à notre protocole de prélèvement par chambre à brouillard (voir mesure au Groenland), promet une diminution des incertitudes des mesures gazeuses et donc des rapports R pour le futur, des études maîtrisant les problèmes liés aux mesures de pH et de teneur en eau s'avèrent nécessaires pour mieux comprendre les différents processus d'incorporation des gaz dans les gouttelettes en surfusion.

ETUDE DES COMPOSES GAZEUX HCOOH, CH_3COOH, HCl ET HNO_3 DANS LA TROPOSPHERE DE SUMMIT (CENTRE DU GROENLAND).

-

REFLEXION SUR LES MECANISMES D'INCORPORATION DE CES GAZ DANS LA PRECIPITATION SOLIDE.

Chapitre 6: Etude des composés gazeux HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3 dans la troposphère de Summit (centre du Groenland) - Réflexion sur les mécanismes d'incorporation de ces gaz dans la précipitation solide.

CHAPITRE VI

ETUDE DES COMPOSÉS GAZEUX HCOOH, CH_3COOH, HCl ET HNO_3 DANS LA TROPOSPHERE DE SUMMIT (CENTRE DU GROENLAND)

-

RÉFLEXION SUR LES MÉCANISMES D'INCORPORATION DE CES GAZ DANS LA PRÉCIPITATION SOLIDE.

1- Introduction.

La localisation géographique et les conditions météorologiques relatives au Groenland, en font un observatoire privilégié pour appréhender la réponse de notre atmosphère à des phénomènes naturels globaux (éruption volcanique, changement climatique, ...) ou évaluer l'impact des émissions anthropiques à l'échelle de l'hémisphère nord.

L'étude des atmosphères polaires peut être abordée soit en travaillant directement sur l'air, soit en décryptant les informations chimiques stockées dans la neige. Entre 1990 et 1992, dans le cadre d'un programme européen GRIP (GReenland Ice core Project), un forage profond a été effectué au sommet de la calotte Groenlandaise. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, l'interprétation des données archivées dans les glaces en terme de composition atmosphérique implique d'avoir une bonne connaissance de la fonction de transfert air-neige. Jusqu'ici, le manque de données atmosphériques sur ces régions a limité fortement de telles études.

Les premières expériences atmosphériques ont été initiées à la même période au camp atmosphérique américain d'ATM. Durant l'été 1993, dans la continuité du projet de GRIP, une première campagne de terrain nous a permis de réaliser simultanément avec les américains basés à GISP, les premières mesures atmosphériques d'acides organiques et de compléter les quelques données atmosphériques déjà existantes pour HCl et HNO_3 obtenues par Eric Silvente (1993).

Au cours de ce chapitre, après avoir fait état succinctement des connaissances actuelles du budget des acides formique, acétique, chlorhydrique et nitrique aux hautes latitudes Nord, nous présenterons les teneurs atmosphériques obtenues pour ces quatre gaz durant la campagne GRIP 93, et les comparerons aux quelques mesures existantes. Puis, à partir de constatations faites lors d'un prélèvement en parallèle d'air et de neige fraîche, nous aborderons le problème de la fonction de transfert air-neige. Nous tenterons de cerner

l'importance selon le gaz étudié, de quelques processus possibles d'incorporation des gaz dans les précipitations solides.

2- Budgets de HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans les régions des hautes latitudes nord.

2.1- Cycles biogéochimiques des acides formique et acétique aux hautes latitudes nord.

Jusqu'ici peu d'études ont été menées sur les deux acides organiques (HCOOH et CH_3COOH) présents dans l'atmosphère des régions des hautes latitudes. La compréhension du cycle atmosphérique de HCOOH et CH_3COOH aux hautes latitudes Nord reste donc encore parcellaire.

D'après les travaux de Talbot et al. (1992) il semble, qu'aux hautes latitudes, la principale source d'acide organique soit les émissions (à la fois directes et indirectes) en provenance de la biosphère continentale. D'autre part, l'oxydation d'hydrocarbures d'origine marine et les feux de forêts figurent également parmi les sources possibles d'HCOOH et CH_3COOH proposées pour les régions arctiques (Talbot et al., 1992). Il est d'ailleurs bien établi maintenant, que les panaches des feux de biomasse formés au dessus des hautes latitudes nord représentent une source épisodique d'acide formique et dans une moindre mesure d'acide acétique au Groenland (Legrand et al., 1992; Legrand et al., 1994), et plus généralement sur l'ensemble du bassin Arctique (Lefer et al., 1994). De plus pour le Groenland, l'étude des archives glaciaires couvrant des périodes climatiques différentes, a suggéré une origine continentale importante (émission par la végétation des hautes latitudes Nord) pour ces composés (Legrand et De Angelis, sous presse).

Enfin, le rôle des émissions relatives à l'oxydation atmosphérique d'hydrocarbures d'origine anthropique est encore mal connu. L'évaluation de ces émissions anthropiques sur le budget global pourrait être appréhendée à travers l'étude des tendances récentes enregistrées dans les carottes de glace. Cependant, comme une première étude le suggère (Legrand et De Angelis, sous presse), l'enregistrement dans la glace récente a été modulé par le changement récent de l'acidité des précipitations résultant des émissions croissantes de SO_2 et de NO_x. L'effet net des changements atmosphériques et une diminution simultanée de l'efficacité de l'incorporation dans la précipitation se traduit par une décroissance des teneurs. La déconvolution correcte des signaux enregistrés dans la précipitation en terme de modifications atmosphériques nécessite donc une meilleure connaissance des mécanismes d'incorporation et des paramètres susceptibles de les moduler (pH, température, etc...).

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

2.2- Cycle biogéochimique du chlore aux hautes latitudes nord.

Parmi les sources troposphériques d'acide chlorhydrique on trouve: les émissions volcaniques, l'oxydation photochimique de composés organochlorés en particulier le chlorure de méthyle (CH_3Cl), les apports en provenance de la stratosphère (dégradation des CFC) et les émissions anthropiques (notamment la combustion du charbon). Mais toutes ces sources restent mineures devant le phénomène de fractionnement de l'aérosol marin qui constitue la principale source naturelle d'HCl atmosphérique. Après émission dans l'atmosphère par l'action des vagues et du vent à la surface de la mer, les gouttelettes de sel de mer s'évaporent pour former un aérosol marin qui a une composition ionique très similaire à la goutte d'eau de mer, c'est à dire où le rapport massique de Cl/Na est égal à 1,8 (Buat-Ménard et al., 1974). Le vieillissement ultérieur de l'aérosol de sel de mer conduit à un déficit de chlore (relatif au sodium), ce déficit étant expliqué par un mécanisme de libération d'HCl à partir des particules de sel marin devenues suffisamment acide (pH<3) selon le schéma réactionnel R6.0 (Brimblecombe et Clegg, 1988):

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl \qquad (R6.0)$$

On parle alors de dégazage d'HCl et de fractionnement de l'aérosol marin.

2.3- Cycle biogéochimique du nitrate aux hautes latitudes nord.

Dans la troposphère, la principale source d'HNO_3 est:
- durant la journée, l'oxydation de NO_2 par les radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$):

$$NO_2 + OH^\bullet \rightarrow HNO_3$$

- durant la nuit, l'oxydation de N_2O_5 par H_2O:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$$

D'après Singh et al. (1992), la troposphère libre de l'hémisphère Nord est un important réservoir de PAN (nitrate de péroxyacétyle). Ce réservoir provenant essentiellement d'émissions anthropiques est susceptible de constituer une source dominante d'acide nitrique (Singh et al., 1992). D'autres composés organonitrés d'origine anthropique peuvent également jouer un rôle important dans le budget d'HNO_3, mais ces composés sont encore fort peu connus.
La stratosphère et les feux de forêts ont également été proposés comme source d'HNO_3

(Wofsy et al., 1992). D'après une simulation faite par Jacob et al. (1992) à partir des mesures d'ABLE 3B, le rapport HNO_3/NO_y est faible. Or la majorité des NO_y présents dans la stratosphère est sous forme d'HNO_3 (Fahey et al., 1990), la stratosphère ne semble donc pas une source importante pour la troposphère arctique d'été (Silvente, 1993 et références incluses).

3- Etude des espèces gazeuses HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans la troposphère de Summit (Groenland).

La campagne de collectes s'est déroulée entre le 30 Juin et le 7 Juillet 1993. Au cours de cette période, dix prélèvements atmosphériques ont été effectués à l'aide de la technique de la chambre à brouillard. Les gammes de concentrations obtenues ont été les suivantes: 152 à 343 pptv pour HCOOH, 82 à 487 pptv pour CH_3COOH, 23 à 103 pptv pour HCl et enfin 6 à 70 pptv pour HNO_3 (Figure 6.1).

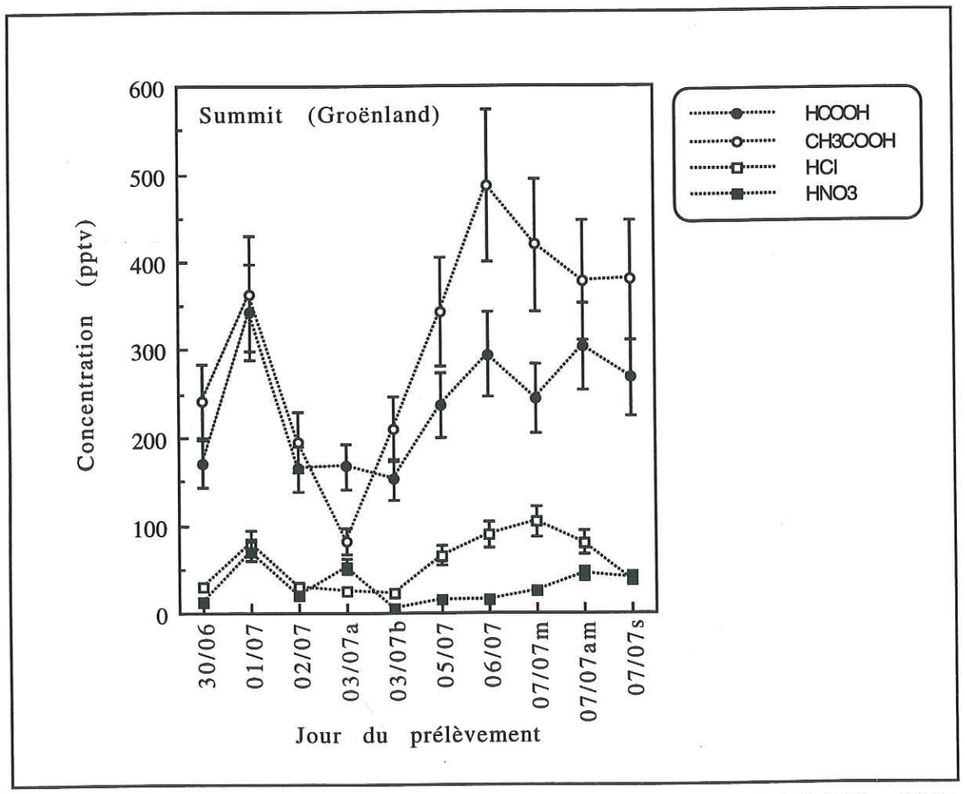


Figure 6.1 : *Variations des teneurs atmosphériques en HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3 pendant la campagne d'été 1993 à GRIP.*

Nous avons regroupé dans le tableau 6.1 les concentrations moyennes en HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl, mesurées dans la couche limite à Summit au cours de différentes études.

Ce travail ainsi que celui de Dibb et al. (1994) mettent tous deux en évidence, que l'acide formique et l'acide acétique sont les principaux gaz acides présents dans l'atmosphère d'été

HCOOH	CH_3COOH	HNO_3	HCl	Références
235 ± 68	310 ± 123	30 ± 21	56 ± 30	ce travail GRIP
1200 ± 685	783 ± 416	22 ± 15	-	Dibb et al. (1994) GISP
-	-	15 ± 21	33 ± 50	Silvente (1993) ATM

Tableau 6.1 : *Concentrations moyennes (exprimées en pptv) en HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl mesurées dans la couche limite atmosphérique à Summit, durant les étés 1991 (Silvente, 1993) et 1993 (Dibb et al., 1994; ce travail).*

des régions des hautes latitudes Nord. Cependant, bien que les deux études se soient déroulées durant la même période et à seulement une quinzaine de kilomètres de distance l'une de l'autre, nous constatons que nos concentrations moyennes en acides formique et acétique sont respectivement 5 et 2,5 fois inférieures à celles annoncées par Dibb et al. (1994). Ces auteurs ont d'ailleurs été surpris d'obtenir des concentrations aussi élevées. En effet, si l'on compare ces teneurs à celles obtenues dans d'autres régions des hautes latitudes nord au cours des missions ABLE 3A et ABLE 3B (Arctic Boundary Layer Experiment, tableau 6.2) organisées par la NASA, il apparaît que les concentrations en HCOOH et CH_3COOH de Dibb et al. (1994) sont semblables à celles de Schefferville (Ontario), mais très supérieures à celles obtenues dans les masses d'air de la couche limite atmosphérique ou de la troposphère libre échantillonnées durant ABLE 3A et 3B. En revanche, nos résultats (235 ± 68 pptv pour HCOOH et 310 ± 123 pptv pour CH_3COOH) sont en meilleurs accord avec ceux de Talbot et al. (1992), en particulier pour les prélèvements ayant eu lieu dans des circonstances similaires, c'est à dire dans la couche limite de masses d'air Arctique (latitudes supérieures à 60°N) (270 ± 97 pptv pour HCOOH et 277 ± 53 pptv pour CH_3COOH).

Si l'on s'intéresse au rapport $HCOOH/CH_3COOH$, avec une moyenne de 1,5 ± 0,3 Dibb et al. (1994) aboutissent à un résultat inverse au nôtre (0,9 ± 0,3, Figure 6.2).

	HCOOH	CH_3COOH	HNO_3	Références
GRIP, été 93 couche limite	235 ± 68	310 ± 123	30 ± 21	ce travail
ABLE 3A, été 88 Arctique (>60°N) couche limite	270 ± 97	277 ± 53	45 ± 20	Talbot et al. (1992)
Arctique (>60°N) troposphère libre	163 ± 106	206 ± 102	45 ± 25	
Subarctique (50-60°N) couche limite	275 ± 128	210 ± 93	59 ± 25	
Subarctique (50-60°N) troposphère libre	191 ± 72	225 ± 70	58 ± 32	
ABLE 3B, été 90 "Bruit de fond"	448 ± 22	560 ± 22	38 ± 2	Lefer et al. (1994)
Panaches de feux de biomasse	2242 ± 112	1928 ± 90	583 ± 112	
ABLE 3B, été 90 Schefferville Tower (54°52'N, 66°39'O)	1110 ± 697	945 ± 532	95 ± 89	Klemm et al. (1994)

Tableau 6.2: *Concentrations moyennes (exprimées en pptv) en HCOOH, CH_3COOH et HNO_3, mesurées dans différentes régions des hautes latitudes nord.*

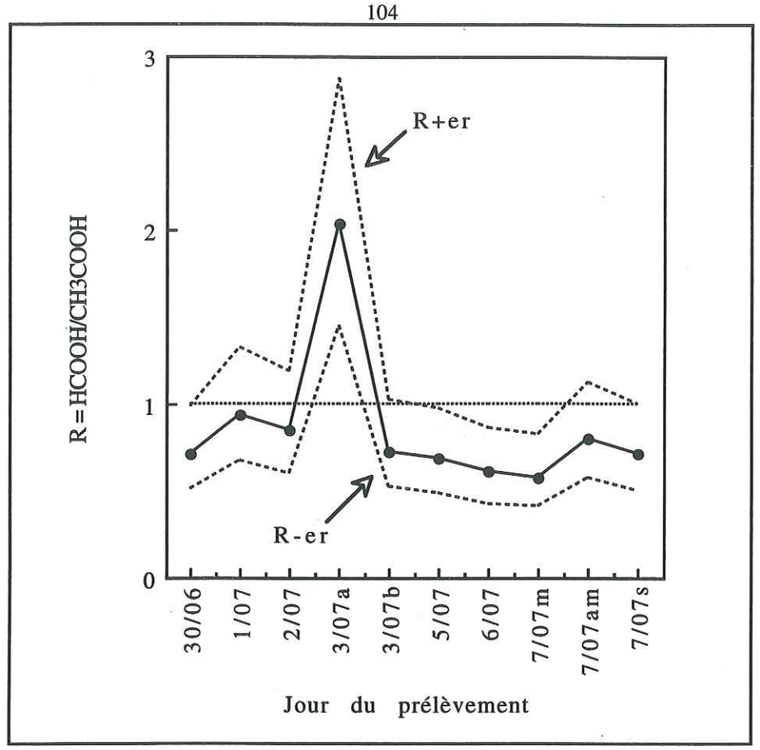


Figure 6.2: *Variations du rapport formique/acétique durant la campagne d'été 1993 à GRIP.*

La différence des teneurs en acide formique et en acide acétique entre notre étude et celle de Dibb et al. (1994) peut s'expliquer soit par:

- un régime météorologique différent entre les bases de GRIP et de GISP. Rappelons toutefois, que seul 15 km séparent ces deux stations. Cette hypothèse paraît donc fort peu probable!
- l'existence d'une source locale d'acides carboxyliques à GISP, due par exemple, aux émissions de la base.
- des problèmes analytiques (contaminations) mal maîtrisés d'où une surestimation des résultats de GISP.

En ce qui concerne les mesures d'HNO_3 et d'HCl, si l'on tient compte des variations interannuelles possibles et des incertitudes de mesure, nos résultats (respectivement 30 ± 21 pptv et 56 ± 30 pptv) confirment ceux obtenus à l'aide de tubes dénudeurs durant l'été 1991 (respectivement 15 ± 21 pptv et 33 ± 50 pptv) (Silvente, 1993), ils sont également en accord avec les teneurs en acide nitrique (22 ± 15 pptv) mesurées durant l'été 1993 par Dibb et al. (1994) (tableau 6.1).

4- Réflexion sur les mécanismes d'incorporation des composés gazeux HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans les cristaux de neige de Summit.

4.1- Présentation des résultats.

Durant la campagne de terrain, au cours d'un épisode neigeux, nous avons effectué une collecte simultanée d'air et de neige. Bien que l'étude des archives glaciaires montre l'existence d'arrivées ponctuels importantes de formiate d'ammonium (Legrand et De Angelis, sous presse) sur le bassin Arctique, les résultats de la campagne atmosphérique effectuée à Summit durant l'été 1993 par Dibb et al. (1994), suggèrent que le formiate et l'acétate se trouvent essentiellement en phase gazeuse durant cette période. De même sur la région de Summit, le nitrate provient quasi exclusivement de l'acide nitrique (Silvente et Legrand, sous presse; Dibb et al., 1994). En revanche, si la source dominante des chlorures est l'acide chlorhydrique, une fraction de Cl^- peut-être associée au sel de mer. Cependant, dans les couches d'étés, le rapport Cl^-/Na^+ (exprimé en $\mu éq.l^{-1}$) est généralement supérieur à dix (Whitlow et al., 1992), il est en fait dans notre cas de 8,4 donc l'erreur faite sur la valeur de Cl^- est au plus de 12%. Le tableau 6.3 indique les concentrations atmosphériques ainsi que les teneurs obtenues dans l'échantillon de neige.

	HCOOH	CH_3COOH	HNO_3	HCl
Teneur atmosphérique (pptv)	268	380	40	38

	$HCOO^-$	CH_3COO^-	NO_3^-	Cl^-
Teneur dans la neige fraîche ($ng.g^{-1}$)	4,8	10,8	472,6	56,8

Tableau 6.3 : *Concentrations des espèces $HCOO^-$, CH_3COO^-, NO_3^- et Cl^- dans la neige fraîche (en $ng.g^{-1}$) et dans le prélèvement d'air correspondant (en pptv).*

Si les acides organiques sont majoritaires dans la phase gazeuse, on constate que c'est exactement l'inverse dans la neige. Cela tend à prouver que les processus impliqués lors de l'incorporation dans les cristaux de neige des acides organiques et des acides minéraux ne sont pas identiques. D'autre part, comme l'avait observé Silvente (1993), on remarque que si les concentrations d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique sont très voisines dans l'atmosphère, en revanche dans la neige, la teneur en nitrate est plus de huit fois supérieure à celle des chlorures. Cela suggère qu'HNO_3 s'incorpore plus facilement dans la précipitation solide qu'HCl.

4.2- Modes d'incorporation des gaz dans la précipitation solide.

Pour expliquer les différences de comportements apparents entre les acides faibles, HNO_3 et HCl, il nous faut revenir sur le schéma évoqué dans l'introduction du chapitre précédent (Figure 5.1; Barrie, 1992), présentant les différentes étapes au cours desquelles les gaz peuvent s'incorporer durant la formation et la sédimentation d'un cristal de glace.

En été, les nuages de Summit sont formés dans la troposphère libre à une température oscillant entre -10 et -20°C (Borys et al., 1992). Dans ces conditions, le nuage est un milieu où les trois phases de l'eau coexistent (la glace, la vapeur et l'eau liquide). Dans un tel environnement, contrairement aux aérosols qui sont incorporés essentiellement par lessivage (Barrie, 1991), l'incorporation dans les cristaux de neige des composés atmosphériques gazeux peut résulter de multiples mécanismes encore fort peu compris actuellement.

4.2.1- Le lessivage par nucléation.

Le lessivage par nucléation se produit dans un nuage sursaturé en vapeur d'eau, une partie des molécules d'eau passe alors de l'état vapeur à l'état liquide par condensation hétérogène sur des particules appelées pour l'occasion noyaux de condensation ou CCN (cloud condensation nuclei) (Pruppacher et Klett, 1980). Cette étape a été l'objet du chapitre V. Rappelons simplement qu'il s'agit de l'incorporation des espèces solubles (ou des particules) dans la phase liquide du nuage. Nous avons vu que l'acidité des gouttelettes nuageuses jouait un rôle important dans l'incorporation des acides faibles contrairement aux acides forts. Nous avons également souligné le fait que l'emploi de la loi de Henry permettait d'accéder aux ordres de grandeurs et pas d'avantage, le but de notre raisonnement ici se limitera donc à cela.

4.2.2- Formation, croissance et chute du cristal de neige.

Jusqu'à une température de -10°C, la surfusion est très fréquente et le nuage est constitué d'eau liquide. Quand la température devient inférieure à -10°C (comme à Summit), une partie des gouttelettes subit une rupture de surfusion et donne naissance à des noyaux de condensation solide (ice nuclei) à l'origine de la formation du cristal de glace (Triplet et Roche, 1986). Ces noyaux de glace sont formés sur des particules insolubles telles qu'une particule minérale ou un micro-organisme (Lliboutry, 1964; Pruppacher et Klett, 1980; Vali, 1985).

La pression de vapeur saturante de la glace étant inférieure à celle de l'eau surfondue, on assiste alors à l'évaporation des gouttelettes au profit des cristaux de glace: c'est le processus

de croissance du cristal par transfert de vapeur d'eau, connu sous le nom d'effet Bergeron (Triplet et Roche, 1986; Lliboutry, 1964). Durant cette croissance, les gaz acides peuvent co-condenser avec la vapeur d'eau.

Lors de l'évaporation des gouttelettes surfondues, les gaz solubilisés dans ces dernières au cours de leur formation, sont de nouveau libérés dans l'atmosphère.

La taille du cristal de glace s'accroît progressivement. Le cristal, devenant de plus en plus lourd, va alors sédimenter. Durant sa chute, le cristal de glace peut lessiver les impuretés contenues dans l'atmosphère par des mécanismes d'adsorption ou de solubilisation. Il peut également entrer en collision avec des gouttelettes d'eau surfondues. Sous l'effet du choc, ces gouttelettes gèlent à la surface du cristal. On parle alors de cristal de glace givré ("rimed").

La composition chimique de la neige provenant de nuages où coexistent gouttelettes en surfusion et noyaux de glace, est extrêmement dépendante de l'importance relative de la croissance des particules par diffusion ou par concrétion (Borys et al., 1988; Mitchell et Lamb, 1989; Collett et al., 1991, Duncan et al., 1992; Kalina et Puxbaum, 1994,...). Contrairement à ce que l'on observe dans les régions des moyennes latitudes (Kalina et Puxbaum, 1994; Collett et al., 1991), l'étude de la structure des cristaux Groenlandais indique qu'ils sont faiblement givrés (Borys et al., 1992; Borys et al., 1993).

4.3- Rôle du givrage des cristaux et de la co-condensation avec la vapeur d'eau dans les mécanismes d'incorporation d'HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3 dans la précipitation solide.

4.3.1- Incorporation des gaz dans la neige fraîche: Phénomène à l'équilibre thermodynamique?

Selon le gaz considéré, peu ou pas de données physico-chimiques sont actuellement disponibles à basses températures et faibles pressions partielles. Ce manque d'informations contribue à la mauvaise compréhension des mécanismes d'incorporation des composés gazeux durant la formation et la croissance des cristaux de neige.

Toutefois, à partir de l'extrapolation de résultats expérimentaux de solubilité et de constante de diffusion d'HCl dans des monocristaux de glace, Dominé et al. (1994, papier soumis) ont mis en évidence que l'incorporation d'HCl dans la neige de Summit était un processus hors équilibre thermodynamique contrôlé par des facteurs cinétiques (Dominé et Thibert, papier soumis). Si l'on applique l'équation (R6.1) obtenue par Dominé et al. (papier soumis) reliant, pour T=258 K, la fraction molaire d'HCl (X_{HCl}) dans la glace à la pression partielle d'HCl (P_{HCl} en Pascal), pour la gamme de pression partielle d'HCl mesurée dans cette étude

(56±30 pptv ce qui équivaut à $(3,8 \pm 2)\times10^{-6}$ Pa):

$$X_{HCl} = (3,3 \pm 0,7) \times 10^{-5} (P_{HCl})^{1/(2,67 \pm 0,15)} \qquad (R6.1)$$

à l'équilibre thermodynamique, on obtient alors une fraction molaire d'HCl dans la glace de $(3,0 \pm 0,6)\times10^{-7}$ (équivalent à 585 ± 126 ng de Cl^- par gramme de glace). Or, si nous faisons la moyenne de 93 neiges fraîches récoltées dans la région de Summit au cours des campagnes d'été 1991, 1992 et 1993 (détails tableau 6.4), on constate, tout comme Dominé et al. (1994), que la concentration d'HCl dans les neiges fraîches ($30,3 \pm 27,6$ ng.g^{-1} ou $(1,5 \pm 1,4)\times10^{-8}$) est largement inférieure à la solubilité d'HCl dans la glace (Figure 6.3).

$HCOO^-$ (n=12)	CH_3COO^- (n=12)	NO_3^- (n=93)	Cl^- (n=93)
11,5 ± 7,7	12,4 ± 9,1	261 ± 233	30,3 ± 27,6

Tableau 6.4 : *Teneurs moyennes observées dans des neiges fraîches (ng.g^{-1}) de Summit. Pour les acides organiques, les moyennes regroupent des neiges récoltées à GRIP durant les étés 1991, 1992 (De Angelis et Legrand, communication personnelle) et 1993 (ce travail). Pour les acides minéraux, les moyennes regroupent les neiges précédentes plus celles récoltées à ATM durant les étés 1991 (Silvente, 1993), 1992 (Jaffrezo, communication personnelle) et 1993 (Bergin, communication personnelle).*

En ce qui concerne HNO_3, on peut utiliser la relation (R6.2) (Dominé et Thibert, papier soumis) pour faire le même raisonnement qu'avec HCl:

$$X_{HNO3} = 7,4 \times 10^{-7} (P_{HNO3})^{1/4,33} \qquad (R6.2)$$

P_{HNO3} étant égale à 30 ± 21 pptv ($(2 \pm 1,4)\times10^{-6}$ Pa), on obtient une solubilité de HNO_3 dans la glace de 116 ± 23 ng de NO_3^- par g de neige ($(3,4 \pm 0,7)\times10^{-8}$), or la concentration moyenne mesurée dans la neige de Summit est de 261 ± 233 ng.g^{-1} ($(7,6 \pm 6,8)\times10^{-8}$). Etant donné le peu de mesures ayant permis d'obtenir la relation (R6.2), celle-ci doit être utilisée avec prudence. Cependant, en première approche, il semble plausible que les teneurs en nitrate retrouvées dans les neiges fraîches respectent l'équilibre thermodynamique, tout comme le suggèrent Dominé et Thibert (papier soumis). Il faudrait bien entendu, confirmer et affiner (barre d'erreur) l'équation (R6.2) en multipliant les expériences de laboratoire. En particulier, il serait nécessaire d'établir les mêmes relations à partir de polycristaux de glace (dont les joints de grains auraient été préalablement caractérisés), afin de se rapprocher des conditions réelles de formation des cristaux de glace.

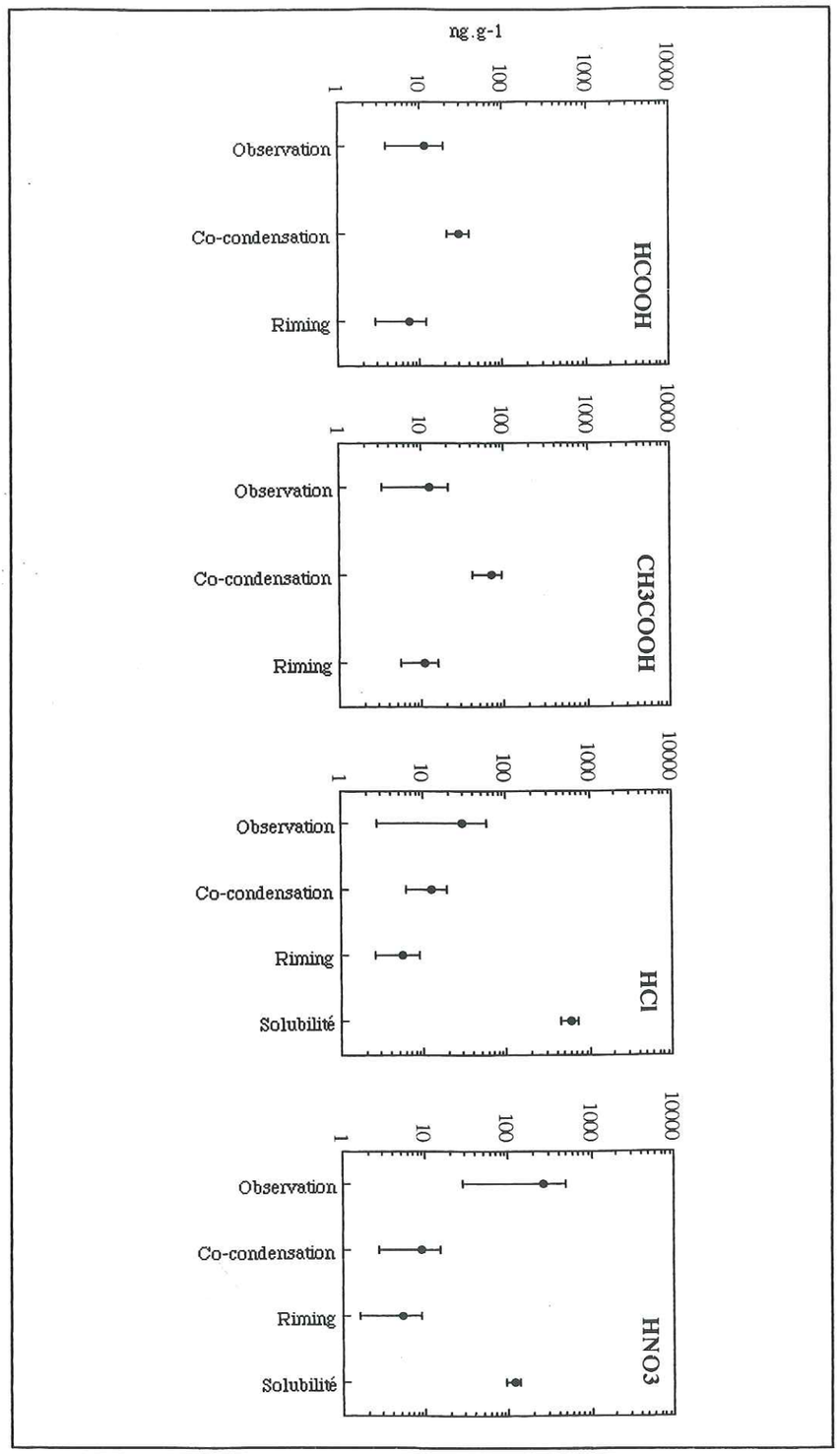


Figure 6.3: *Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant tour à tour un mode d'incorporation des gaz par co-condensation avec l'eau à partir de la phase gazeuse, puis par givrage des cristaux et enfin pour HCl et HNO_3 l'équilibre thermodynamique.*

Il n'existe pas à notre connaissance, de données reliant X_{HX} dans la glace à P_{HX} pour l'acide formique et l'acide acétique. Nous ne pouvons donc pas établir si l'incorporation des acides organiques est un phénomène limité par les paramètres thermodynamiques. Avec un raisonnement purement qualitatif, basé sur la taille des molécules et la force des acides, on s'attend plutôt à ce que les solubilités d'HCOOH et CH_3COOH soient plus faibles que celles d'HCl et HNO_3, et que les constantes de diffusion soient en revanche plus élevées que celles d'HCl ou d'HNO_3. Les concentrations en HCOOH et CH_3COOH mesurées dans les neiges étant respectivement de 11,5 ± 7,7 $ng.g^{-1}$ et 12,4 ± 9,1 $ng.g^{-1}$ (tableau 6.4) pour des pressions partielles de 235 ± 68 pptv et 310 ± 123 pptv, c'est à dire bien inférieures à la solubilité de HCl et HNO_3, la question " l'incorporation des acides organiques est-elle contrôlée par les équilibres thermodynamiques? " ne peut être résolue.

Nous avons vu que pour tenter d'expliquer les teneurs en HCl (et peut-être en acides organiques) observées dans les neiges fraîches d'été de Summit, il fallait faire appel à d'autres processus que l'incorporation à l'équilibre. Nous allons donc tenter maintenant d'estimer successivement l'importance relative des processus d'incorporation par givrage des cristaux (riming) et par diffusion des molécules gazeuses vers la glace (co-condensation) dans les mécanismes d'incorporation des espèces HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3.

4.3.2- Incorporation des gaz acides par un processus de "riming":

Pour appliquer le raisonnement établi dans le chapitre V permettant de calculer la composition chimique de la goutte en surfusion, il nous faut connaître l'acidité de cette eau surfondue. On peut admettre (Charlson et Rodhe, 1982), que le pH est contrôlé par la dissociation du CO_2 dissout à une valeur de 5,6 et que l'addition d'espèces acides (principalement H_2SO_4, HNO_3 et HCl) va abaisser cette valeur à une concentration en H^+ exprimée (en $\mu mol.l^{-1}$) par la relation suivante:

$$\left[H^+\right]_{nuage} = \frac{\alpha\left[SO_4^{2-}\right]}{96L} + \frac{\left[NO_3^-\right]}{62L} + \frac{\left[Cl^-\right]}{35,5L} \qquad (R6.3)$$

où $[SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$ et $[Cl^-]$ sont exprimées en $ng.m^{-3}$, α, le coefficient de lessivage des particules d'aérosol de sulfate dans le nuage, est compris entre 0,5 et 1, et L est la teneur en eau du nuage en $g.m^{-3}$.

D'après les mesures effectuées durant l'été 1993 à Summit, on a une concentration moyenne de particules de sulfate de 288 $ng.m^{-3}$ avec une gamme allant de 58 à 682 $ng.m^{-3}$ (Dibb et al., 1994) et des teneurs atmosphériques en nitrate et en chlorure variant respectivement de 23 à 129 $ng.m^{-3}$ et 37 à 125 $ng.m^{-3}$ (ce travail). En prenant une teneur en eau de 0,04$g.m^{-3}$,

qui correspond à celle observée à Summit en été (Borys et al., 1992), on peut alors estimer que l'acidité de l'eau des nuages de Summit est comprise dans une gamme allant d'un pH de 3,5 à 4,3.

Nous pouvons désormais calculer les concentrations en formiate, acétate, nitrate et chlorure, dans les gouttelettes nuageuses en surfusion en appliquant l'ensemble des équations établies au chapitre 5 (équations R5.2 à R5.6) (tableau 6.5). Nous nous sommes servis des expressions des constantes K_H et K_a suivantes (Winiwarter et al., 1988; Wagman et al., 1965; Chao et Zwolinsky, 1978; Keene et Galloway, 1986):

$HCOOH$: $K_H = 5527 \exp[5736(1/T - 1/298)]$ $\quad K_a = 1{,}8 \times 10^{-4} \exp[151(1/T - 1/298)]$

CH_3COOH : $K_H = 8685 \exp[6391(1/T - 1/298)]$ $\quad K_a = 1{,}7 \times 10^{-5} \exp[50(1/T - 1/298)]$

Pour HCl et HNO_3, ε a été pris égal à 1; et pour l'ensemble des calculs T=-15°C et P=600mbar.

	Teneurs calculées dans une goutte nuageuse en surfusion ($ng.g^{-1}$)	
	pH=3,5	pH=4,3
$HCOO^-$	994 ± 288	2367 ± 685
CH_3COO^-	2335 ± 927	2839 ± 1126
NO_3^-	1321 ± 925	1321 ± 925
Cl^-	1428 ± 765	1428 ± 765

Tableau 6.5: *Estimation des concentrations en formiate, acétate, nitrate et chlorure, dans les gouttelettes d'eau en surfusion du nuage de Summit.*

Lors du gel des gouttelettes surfondues, comme nous l'avons vu dans le chapitre V, il semble que les espèces telles qu'HNO_3, HCl ou encore H_2O_2 ne subissent aucun fractionnement et restent donc piégées dans le cristal de glace (Iribarne et Pyshnov, 1990). Si l'on admet donc, que les concentrations calculées dans la gouttelette en surfusion (tableau 6.5) sont celles du noyau de condensation de glace et que l'on considère que le givrage des cristaux (riming) est l'unique processus d'incorporation des gaz, les teneurs mesurées dans un cristal de neige non givré peuvent s'exprimer sous la forme:

$$C_{NNG} = \frac{m_{GS}}{m_{NNG}} \times C_{GS} \qquad (R6.4)$$

où C_{NNG} est la concentration dans le cristal de glace non givré, C_{GS} la teneur dans la

gouttelette surfondue, m_{NNG} et m_{GS} respectivement les masses du cristal de neige et de la gouttelette surfondue. La concentration dans un cristal de neige plus ou moins givré (C_N) peut être illustrée par la relation R6.5 (Brantner et al., 1994):

$$C_N = \frac{a}{a+b} C_{GS} + \frac{b}{a+b} C_{NNG} \qquad (R6.5)$$

a et b étant respectivement les fractions massiques des gouttelettes nuageuses et de la glace. En combinant les équations R6.4 et R6.5, on aboutit à R6.6:

$$C_N = D \times C_{GS} \qquad (R6.6)$$

D étant le coefficient de dilution des acides entre la gouttelette en surfusion et le cristal de neige:

$$D = \frac{a}{a+b} + \frac{b \cdot m_{GS}}{(a+b) \cdot m_{NNG}} \qquad (R6.7)$$

D'après la forme du flocon de neige, le diamètre moyen des gouttelettes en surfusion et l'importance du givre sur les cristaux observés à Summit (Borys et al., 1992), Legrand et De Angelis (sous presse) ont estimé l'ordre de grandeur de D à 4 10^{-3}. En appliquant ce coefficient de dilution à nos résultats, on obtient les gammes de concentrations indiquées dans le tableau 6.6 et illustrées sur la Figure 6.3.

	Teneurs moyennes observées dans les neiges fraîches ($ng.g^{-1}$)	Teneurs calculées dans un flocon de neige ($ng.g^{-1}$) "RIMING"
$HCOO^-$	11,5 ± 7,7	7,5 ± 4,7
CH_3COO^-	12,4 ± 9,1	10,7 ± 5,2
NO_3^-	261 ± 233	5,3 ± 3,7
Cl^-	30,3 ± 27,6	5,7 ± 3,1

Tableau 6.6: *Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant un mode d'incorporation des gaz par givrage des cristaux de neige.*

Ces premiers résultats indiquent qu'à Summit, un mécanisme d'incorporation des gaz par givrage des cristaux (riming) est capable d'expliquer les teneurs en acides organiques observées dans les neiges fraîches d'été, confirmant l'hypothèse de Legrand et De Angelis

(sous presse). En revanche, ce processus semble tout à fait négligeable quant à l'incorporation d'HNO_3 dans les cristaux de neige. Enfin, dans le cas d'HCl, le mode d'incorporation par givrage ne semble pas pouvoir expliquer à lui seul les teneurs observées à Summit.

4.3.3- Incorporation des gaz acides selon un processus de co-condensation avec la vapeur d'eau:

D'après les travaux de Sigg et al. (1992), H_2O_2 s'incorpore lors de la croissance du cristal de glace par co-condensation avec la vapeur d'eau. Autrement dit, dans la glace la solubilité du peroxyde d'hydrogène (X_{H2O2}) est égale au rapport des pressions partielles entre H_2O_2 et H_2O:

$$X_{H2O2} = P_{H2O2}/P_{H2O} \quad (R6.8)$$

Un mécanisme similaire a également était évoqué pour expliquer l'incorporation d'HNO_3 dans les cristaux de neige du Groenland (Silvente et Legrand, sous presse). Cependant, comme le soulignent Dominé et Thibert (papier soumis), ce raisonnement basé uniquement sur le rapport des pressions partielles ne prend pas en compte la réalité physique du phénomène. En effet, la composition de la neige peut être déterminée par le nombre de molécules qui frappent et restent collées à la surface de la glace, il faut donc prendre en considération le taux de collisions des molécules gazeuses sur la surface du cristal et les coefficients de collage de chacun des gaz étudiés sur la glace. D'après la théorie cinétique des gaz, le taux de collisions est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire du composé gazeux. Dans la glace, la solubilité d'un gaz HX, obtenue en ne considérant que le seul mécanisme d'incorporation des gaz par co-condensation avec la vapeur d'eau, est donc égale à :

$$X_{HX} = \frac{P_{HX}}{P_{H2O}} \times \frac{\alpha_{HX}}{\alpha_{H2O}} \times \sqrt{\frac{M_{H2O}}{M_{HX}}} \quad (R6.9)$$

A 258 K (-15°C), la pression de vapeur saturante de l'eau est de 165,7 Pa (Marti and Mauersberger, 1993). Haynes et al. (1992) ont mesuré les coefficients de collage de l'eau sur la glace entre 15 et 170 K, en extrapolant leurs données à 258 K, on trouve $\alpha_{H2O} \approx 0,5$. Pour les acides organiques, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de coefficients de collage d'HCOOH et CH_3COOH sur la glace. Cependant, à 258 K il est très probable que la surface de la glace soit composée d'une couche quasi-liquide. De par la présence de cette couche, on peut estimer que la surface du cristal de glace à 258 K est proche d'une surface

d'eau à la même température et utiliser ainsi les coefficients de collages mesurés par Jayne et al. (1991) entre 260 et 291 K en les extrapolant à 258 K. On obtient alors $\alpha_{HCOOH} \approx 0,1$ et $\alpha_{CH3COOH} \approx 0,15$ pour T=258K. Pour les coefficients de collage d'HCl et d'HNO_3, nous avons adopté les valeurs proposées par Dominé et Thibert (papier soumis et références incluses) à savoir $\alpha_{HCl} \approx 0,2$ et $\alpha_{HNO3} \approx 0,2$. En appliquant la relation R6.9 à chacun des quatre gaz étudiés, nous obtenons les résultats regroupés dans le tableau 6.7 et illustrés sur la Figure 6.3:

	Teneurs moyennes observées dans les neiges fraîches ($ng.g^{-1}$)	Teneurs calculées dans un flocon de neige fraîche ($ng.g^{-1}$) "CO-CONDENSATION"
$HCOO^-$	11,5 ± 7,7	30,2 ± 9,4
CH_3COO^-	12,4 ± 9,1	68,3 ± 26
NO_3^-	261 ± 233	8,9 ± 6,2
Cl^-	30,3 ± 27,6	12,7 ± 6,7

Tableau 6.7: *Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant un mode d'incorporation des gaz par co-condensation avec l'eau à partir de la phase gazeuse.*

En supposant un mécanisme d'incorporation des gaz par co-condensation avec la vapeur d'eau, on aboutit à des concentrations en HCOOH et CH_3COOH mesurées dans les neiges fraîches de Summit, très supérieures à celles observées (en particulier pour l'acide acétique, tableau 6.7). Rappelons que la co-condensation est un mécanisme contrôlé par des facteurs cinétiques. Il se peut donc, qu'après leur incorporation, les acides organiques soient réémis dans l'atmosphère afin de s'équilibrer avec le milieu environnant. De même, ce seul processus est bien incapable de rendre compte des concentrations en HNO_3 mesurées dans ces mêmes neiges fraîches. Il semble en revanche, que dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'incorporation par co-condensation avec la vapeur d'eau soit un des principaux (voire le principal) phénomène mis en jeu.

4.3.4- Conclusion sur l'importance relative des mécanismes par givrage des cristaux et co-condensation avec l'eau, lors de l'incorporation d'un gaz dans la précipitation solide.

La comparaison entre les concentrations moyennes des neiges fraîches en $HCOO^-$, CH_3COO^-, NO_3^- et Cl^- et les teneurs atmosphériques des gaz correspondants, suggèrent que les processus d'incorporation des gaz dans la neige sont différents entre les acides organiques d'une part, HCl d'autre part, et HNO_3. Autrement dit, la fonction de transfert

air-neige de chacun de ces gaz n'est pas identique.

Une première approche des principaux mécanismes susceptibles d'intervenir dans le piégeage des espèces gazeuses lors de la formation du cristal de neige, amène à penser que le givrage des cristaux est le principal mode d'incorporation en ce qui concerne les acides organiques. L'incorporation d'HCl dans la neige fraîche semble se faire majoritairement par un mécanisme de co-condensation avec la vapeur d'eau, la diffusion de l'acide chlorhydrique dans la glace étant trop lente, dans un premier temps (neige fraîche) l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. En revanche, d'après les premières données physico-chimiques, l'acide nitrique diffuserait suffisamment rapidement pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'air et la neige, et l'incorporation d'HNO_3 ne serait donc pas limité par des facteurs cinétiques.

5- Conclusion et perspective.

Les mesures atmosphériques effectuées à Summit, remettent fortement en question les seules concentrations d'acides formique et acétique déjà publiées pour cette région (Dibb et al., 1994). En revanche, pour HCl et HNO_3 nos travaux confirment les mesures existantes (Silvente, 1993; Dibb et al., 1994).

En montrant que le mode d'incorporation des acides organiques est encore différent de celui d'HCl ou d'HNO_3, nous découvrons un nouvel aspect de la complexité de la fonction de transfert air-neige des espèces gazeuses.

Afin d'aller plus loin dans notre compréhension de la fonction de transfert air-neige, il s'avère absolument nécessaire de développer en parallèle les expériences de laboratoire et les campagnes de terrain.

Concernant ces expérimentations, il est important d'étudier simultanément l'ensemble des paramètres intervenant dans les processus d'incorporation des gaz. Cela comporte notamment la mesure, des profils de température et de concentrations atmosphériques du sol jusqu'à l'altitude de formation des nuages dans la troposphère libre, de la teneur en eau du nuage et de l'acidité des gouttelettes nuageuses ainsi que l'étude microscopique de la taille, de la surface et du degré de givrage des cristaux.

Pour les expériences menées en laboratoire, il serait utile d'étudier la solubilité et la vitesse de diffusion des gaz dans des polycristaux afin de déterminer le rôle des joints de grains sur l'incorporation des composés gazeux, la rétention des gaz lors du gel de gouttelettes de

composition connue en fonction de la température et de la taille des gouttes, les isothermes d'adsorption sur la glace de chacun des gaz et également la composition chimique de cristaux croissant à partir d'une phase gazeuse de composition connue en fonction de paramètres tels que la température et le taux de croissance du cristal.

Bien entendu, tout cela n'est pas exhaustif car pour comprendre la fonction de transfert "air-neige" dans sa globalité, il faudrait alors ajouter aux travaux précédents, l'étude de la totalité des phénomènes pouvant intervenir après le dépôt au sol du flocon (phénomènes post-dépôt)!

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Dans le cadre de cette contribution à l'étude de la fonction de transfert "air-neige" des gaz acides (en particulier des acides organiques) que représente ce travail, nos principaux objectifs étaient la mise au point de protocoles expérimentaux adaptés à la collecte de ces gaz présents à l'état de traces dans l'atmosphère de régions de "bruit de fond" afin de pouvoir appréhender les mécanismes d'incorporation des gaz dans la précipitation.

De l'étude des deux techniques de collecte testées (tubes dénudeurs et chambre à brouillard), il ressort que la chambre à brouillard répond aux exigences de la mesure des acides organiques en régions de bruit de fond (grande sensibilité même avec des pas de temps de l'ordre de l'heure) alors qu'avec les tubes dénudeurs les limites de détection obtenues sont encore trop importantes pour pouvoir être utilisables sur des durées d'échantillonnage de l'ordre de l'heure.

Notre travail sur les équilibres entre la phase liquide (eau en surfusion dans le nuage) et la phase gazeuse effectué à Sönnblick, confirme l'existence d'écarts importants à la loi de Henry pour HCOOH et HNO_3. Cependant, comme nous n'avons pas réussi à différencier la composante particulaire de la composante d'origine gazeuse dans les mesures en phase aqueuse, nous ne pouvons appporter de réponse à la question de la différence de comportement entre un acide faible et un acide fort lors de leur incorporation dans des gouttelettes en surfusion. Il serait particulièrement intéressant d'effectuer une étude similaire au Groenland où nous savons que l'essentiel du nitrate et du formiate sont présents dans la phase gazeuse, sauf peut être lors d'évènements ponctuels correspondants à des arrivées de panaches de feux de forêts. D'autre part, il serait souhaitable de travailler sur les problèmes posés par les inhomogénéités du pH et de la teneur en eau des systèmes nuageux. Rappelons que jusqu'à présent toutes les études existantes ont aboutit à la conclusion que la loi de Henry n'était pas rigoureusement respectée dans le nuage sans pour l'instant avoir pu donner d'explication quantitative satisfaisante à cette constatation.

Les mesures atmosphériques réalisées au Groenland montrent que les acides organiques (HCOOH et CH_3COOH) sont les principaux gaz acides présents dans la troposphère d'été des régions des hautes latitudes Nord, les concentrations mesurées pour ces deux composés remettant fortement en question l'unique étude publiée sur le sujet (Dibb et al.,1994). Les niveaux de concentrations obtenus pour HCl et HNO_3 (par chambre à brouillard) confirment en revanche les travaux de Silvente (1993) (par tubes dénudeurs). En ce qui concerne l'incorporation des gaz acides dans la précipitation solide, nous montrons

pour la première fois que le mode d'incorporation des composés organiques diffère de celui d'HCl ou d'HNO_3. Une première approche quantitative des différents processus suggère que dans le cas des acides organiques, le givrage des cristaux est susceptible d'expliquer les teneurs mesurées dans la neige fraîche. En revanche, c'est par un processus de co-condensation que l'acide chlorhydrique semble s'incorporer majoritairement dans le cristal de glace. Enfin, la diffusion de l'acide nitrique paraît suffisamment rapide pour permettre à ce composé d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'air et la neige.

ANNEXES

ANNEXE 1

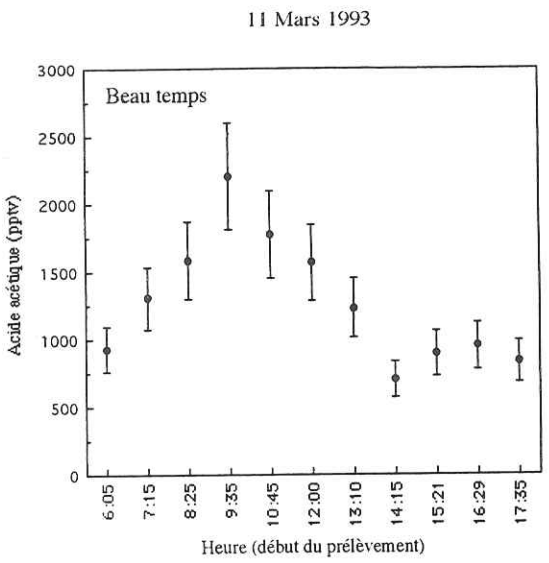
SUIVIS JOURNALIERS DES CONCENTRATIONS D'ACIDE FORMIQUE ET D'ACIDE ACÉTIQUE SUR LE CAMPUS DE SAINT-MARTIN D'HÈRES (ISÈRE).

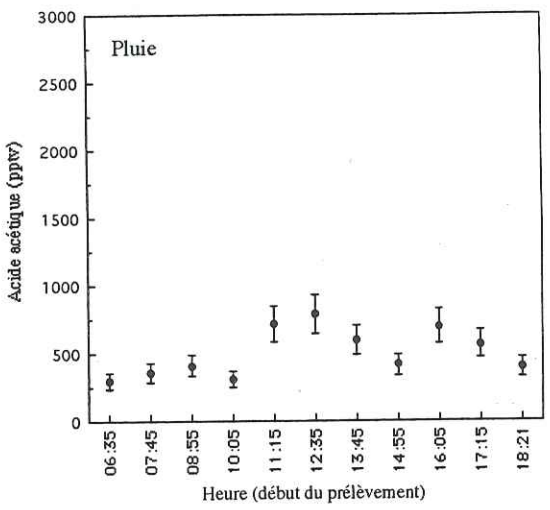
Concernant l'Europe, les données atmosphériques sur les composés gazeux acides HCOOH et CH_3COOH sont encore peu nombreuses (Puxbaum et al., 1988; Hartmann et al., 1989; Winiwarter et al., 1988). Pour cette raison, nous avons mené plusieurs expériences de suivis journaliers devant le L.G.G.E. sur le campus de Saint-Martin d'Hères. Les moyennes journalières des concentrations sont présentées dans le tableau A1.1 (voir annexe 8 pour le détail des valeurs), et les profils détaillés sont représentés sur les figures A1 et A2 pour l'acide formique et l'acide acétique, respectivement .

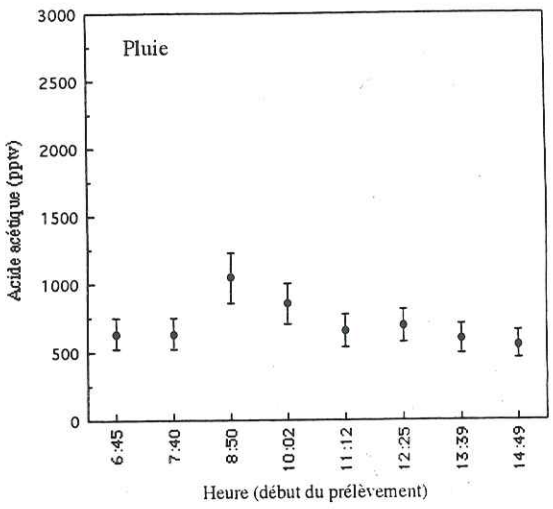
Date	$[HCOOH]_{moyen}$ (pptv)	$[CH_3COOH]_{moyen}$ (pptv)	$[SO_2]_{moyen}$ (*) (ppbv)	Météorologie
11 Mars 1993	790	1271	-	Beau temps
23 Septembre 1993	255	503	-	Pluie
8 Décembre 1993	135	708	1,8	Pluie
19 Janvier 1994	135	546	2,8	Beau temps
21 Janvier 1994	394	1817	7,4	Beau avec C.I.
24 Mars 1994	675	955	5,2	Beau temps
Groenland	235 ± 68	310 ± 123	-	(voir chapitre 6)

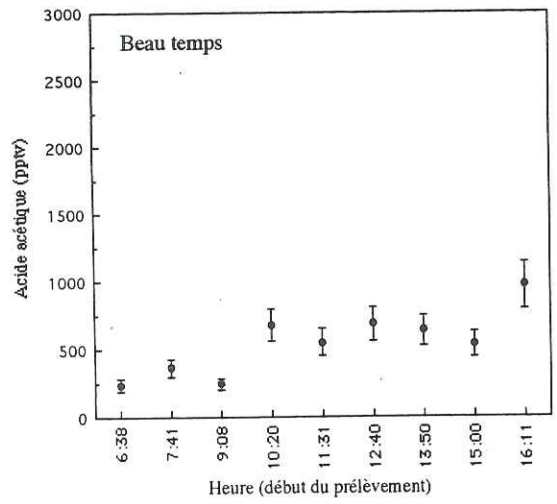
Tableau A1.1: *Moyennes des concentrations journalières en HCOOH, CH_3COOH (exprimées en pptv, ce travail) et SO_2 (exprimées en ppbv, (*): d'après Merle d'Aubigné, 1994) sur le campus universitaire de Saint-Martin d'Hères.(C.I.: Couche d'inversion).*

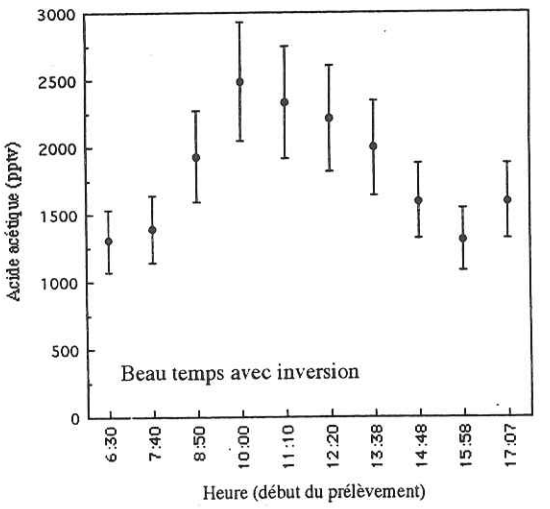
Comparée aux concentrations mesurées dans d'autres régions du monde (Tableau A2, d'après Khwaja, 1995), la gamme des concentrations en acide formique obtenues sur le site de Saint-Martin d'Hères (56 à 1130 pptv) est équivalente à celles des régions de bruit de fond ou océaniques. Ainsi, on observe que les concentrations moyennes en acide formique à Saint-Martin d'Hères sont dans la même gamme que celles mesurées à Summit (Tableau A1). En revanche, la gamme des teneurs en acide acétique obtenue à Saint-Martin d'Hères (239 à 2491 pptv) correspond d'avantage aux teneurs observées en atmosphère urbaine (Tableau A1.2 et A1.1 pour la comparaison avec le Groenland).

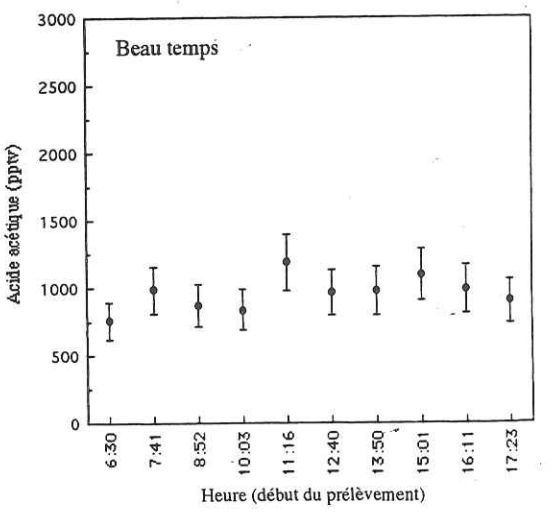




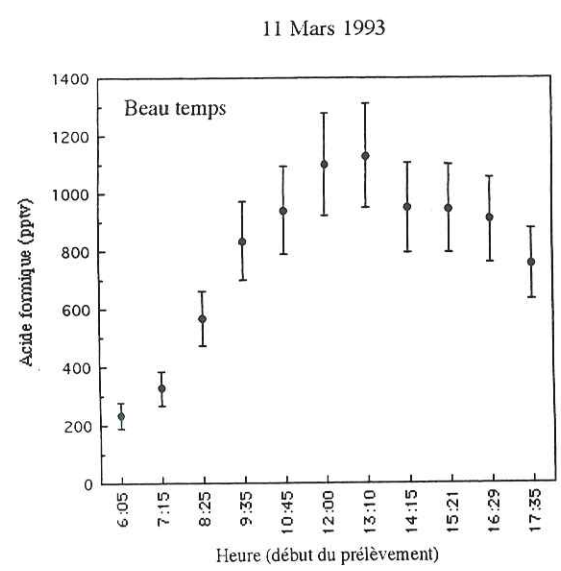


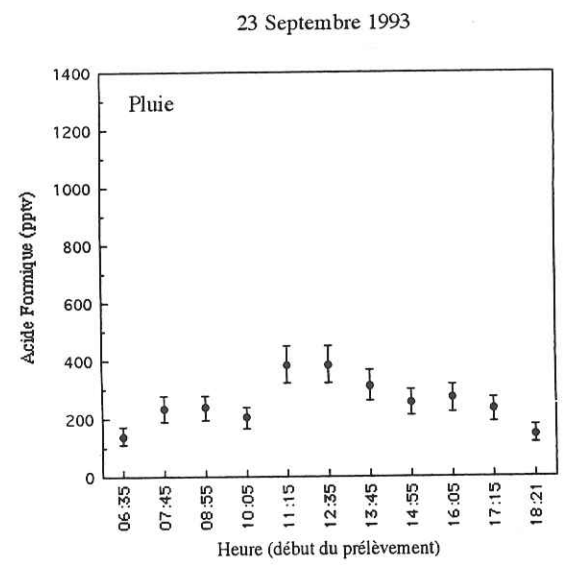


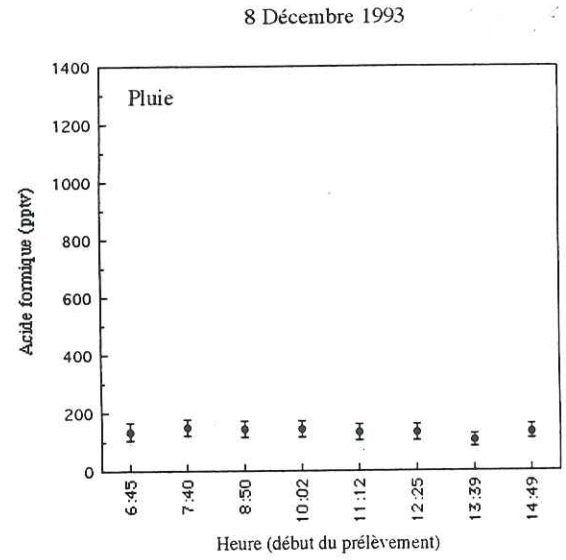


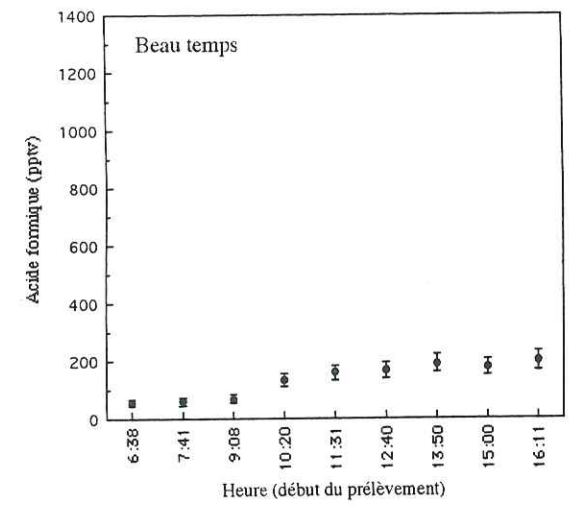


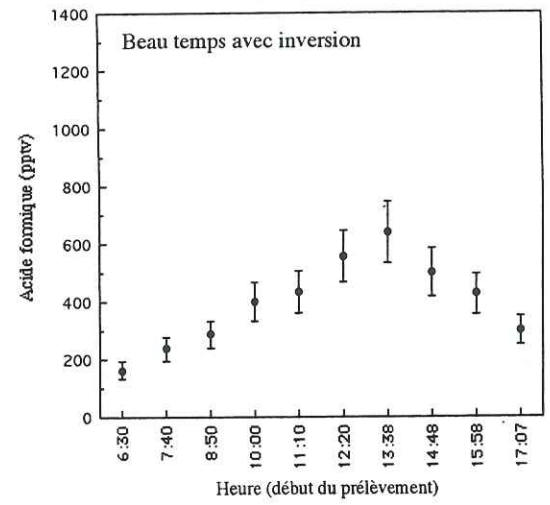
Figures A2: *Suivis journaliers des concentrations atmosphériques d'acide acétique (exprimées en pptv) sur le campus de Saint-Martin d'Hères (Isère).*

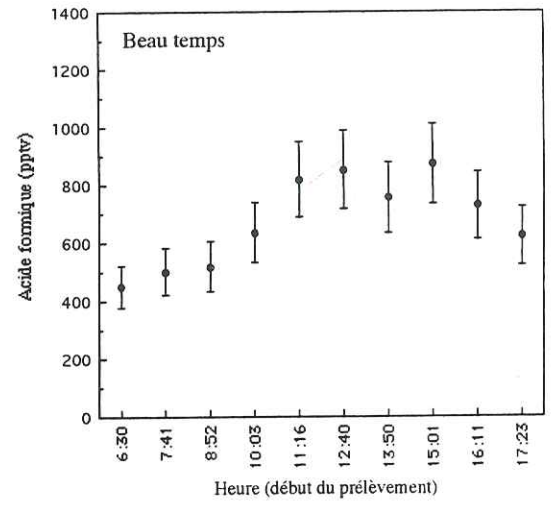












Figures A1: *Suivis journaliers des concentrations atmosphériques d'acide formique (exprimées en pptv) sur le campus de Saint-Martin d'Hères (Isère).*

Location	Formic	Acetic	Reference
Pacific Ocean	0.03–1.7	0.05–1.9	Arlander *et al.* (1990)
Indian Ocean	0.02–1.1	0.10–1.2	
W. Germany (rural)	0.2	0.7	Hartmann *et al.* (1989)
Hawaii (rural)	0.5	0.4	Norton (1992)
Austria (rural)	0.9	0.5	Puxbaum *et al.* (1988)
S.W. U.S. (rural)	0.7	0.6	Dawson and Farmer (1988)
S.W. U.S. (urban)	3.0	4.0	
Amazon (wet)	0.1–1.0	0.1–1.8	Talbot *et al.* (1990)
Amazon (dry)	1.3–2.9	1.0–3.0	Andreae *et al.* (1988)
Virginia (nongrowing)	0.7	0.7	Talbot *et al.* (1988)
Virginia (growing)	1.9	1.3	
Los Angeles (urban)	0.1–3.0	0.3–3.9	Kawamura *et al.* (1985)
Los Angeles (urban)	1.3–13	1.9–16	Grosjean (1989)
Yokohama (urban)	7.3	3.8	Tokos *et al.* (1992)
Boston (urban)	1.8–15	0.8–5.4	Lawrence and Koutrakis (1994)
Schenectady (semiurban)	0.8–2.5	0.6–3.4	This work

Tableau A1.2: *Concentrations en acide formique et en acide acétique mesurées dans différentes régions du monde (d'après Khwaja, 1995).*

Discussion des profils de teneurs journalières d'acide formique (Figures A1):

Les profils des concentrations journalières d'HCOOH des journées du 11 Mars 1993, 21 Janvier 1994 et 24 Mars 1994 présentent tous la même allure, à savoir une augmentation des concentrations dans la matinée puis, après être passé par un maximum à la mi-journée, une diminution des teneurs. Les teneurs en acide formique de ces trois jours évoluent donc de façon identiques à l'intensité du rayonnement solaire comme cela a déjà été observé dans d'autres travaux (Talbot et al., 1988; Hartmann et al., 1991; Khwaja, 1995). Il est également intéressant de noter que les deux concentrations moyennes journalières les plus élevées (Tableau A1.1) sont obtenues au printemps, c'est à dire durant la période de croissance de la végétation. Les émissions directes par la végétation ou secondaires à partir de l'oxydation de précurseurs (comme par exemple l'isoprène) peuvent être à l'origine de ces teneurs en acide formique.

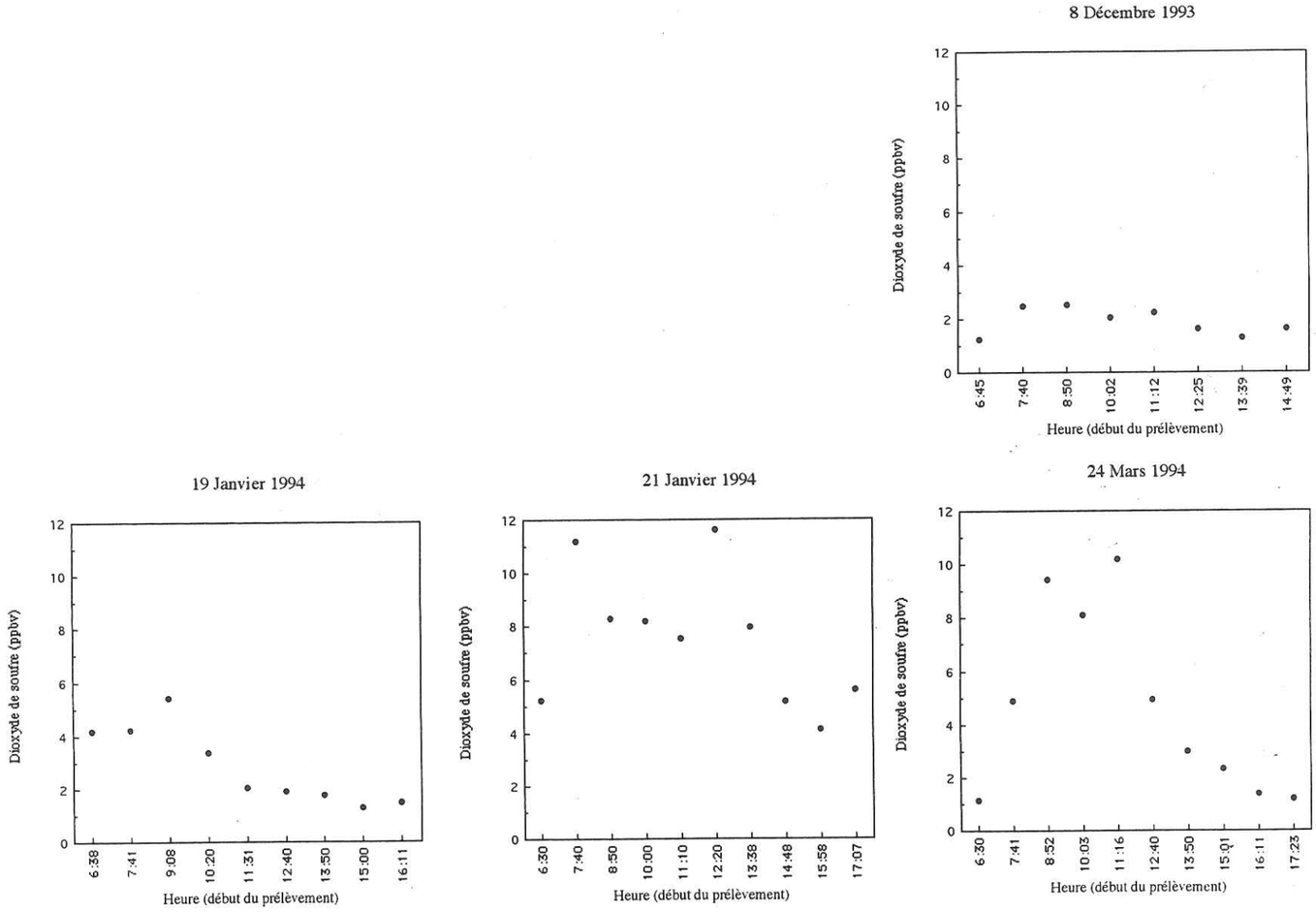
Le 19 Janvier 1994 correspond également à une journée de beau temps, cependant le profil des concentrations atmosphériques ne montre pas la même tendance que les jours précédents. En effet, le 19 Janvier les concentrations d'HCOOH sont restées relativement stables et faibles (135 pptv en moyenne). On peut voir ici, le reflet des variations saisonnières des émissions en provenance de la végétation (Talbot et al., 1988). Ceci n'est pas en contradiction avec le profil du 21 Janvier, car ce jour là, nous étions en situation

d'inversion des températures (température de l'air plus élevée en altitude qu'au sol, d'où stabilité de la masse d'air). En situation d'inversion de températures, les polluants stagnent dans les premiers mètres de l'atmosphère, leurs concentrations pouvant alors s'accroître rapidement. Il serait toutefois nécessaire de se procurer la trajectographie de cette masse d'air, afin d'écarter l'hypothèse d'une arrivée d'air océanique, peu chargée en acides carboxyliques.

Le 8 Décembre 1993, la pluie est tombée de façon ininterrompue sur Saint-Martin d'Hères. Dans l'atmosphère, la teneur en acide formique n'a pas évolué de la journée est le niveau de cette dernière est resté très bas (de l'ordre de 135 pptv, comme le 19 Janvier). L'explication la plus probable ici, est un lessivage de l'acide formique par la pluie. De même, le 23 Septembre, la pluie permet d'expliquer les faibles variations et niveau de concentrations obtenus.

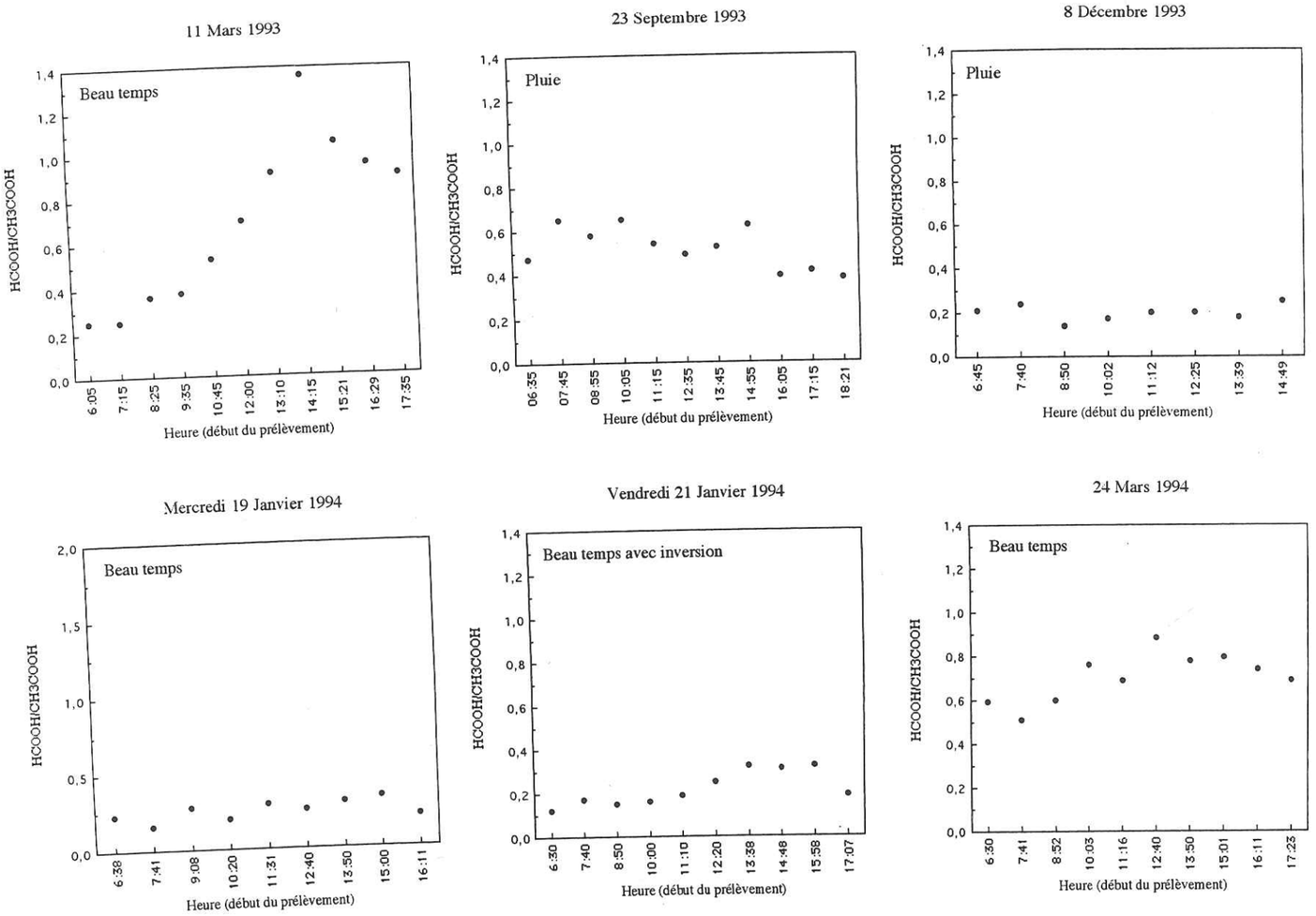
Discussion des profils de teneurs journalières d'acide acétique (Figures A2):

Les profils du 11 Mars 1993 et du 21 Janvier 1994, montrent une augmentation des polluants en début de matinée, puis après être passé par un maximum en milieu de matinée (entre 9h30 et 11h00), les concentrations en acide acétique diminuent jusqu'au début de l'après-midi (entre 14h15 et 17H00 selon le jour) puis réaugmentent de nouveau légèrement. Les autres profils (23 Septembre, 8 Décembre, 19 Janvier et 24 Mars) montrent peu d'évolution des concentrations en CH_3COOH au cours de la journée. L'absence de correlation entre les teneurs en acide formique et en acide acétique suggère une différence dans les sources de ces composés. Le rapport $HCOOH/CH_3COOH$ (Figures A3), toujours inférieurs à 1 (à une exception près), est un indicateur de l'influence des sources anthropiques riches en acide acétique. Les teneurs en dioxyde de soufre (Figures A4, Merle D'Aubigné, 1994) montrent des maxima de concentrations aux heures de pointe de la circulation et semblent donc directement liés à la pollution des voitures. On note que l'acide acétique se comporte différemment.



Figures A4: *Suivis journaliers des concentrations en dioxyde de soufre sur le campus de Saint-Martin d'Hères (Isère), (d'après Merle d'Aubigné, 1994).*

Annexe 1



Figures A3: *Suivis journaliers du rapport des concentrations [HCOOH]/[CH_3COOH] sur le campus de Saint-Martin d'Hères (Isère).*

Annexe 1

Emissions d'acides organiques à la sortie des pots d'échappement de voitures:

Nous avons placé notre ligne de piégeage à environ un mètre derrière le pot d'échappement d'une voiture à essence puis d'une voiture diesel. Les temps d'échantillonnage était de 10 minutes. Nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau A1.3.

(ppbv)	Concentration atmosphérique du jour	Voiture à essence	Voiture diesel	Voiture à essence (*)	Conc. atmos. (*)
HCOOH	0,47	4,9	286,5	9,30	0,07 - 2,98
CH_3COOH	1,27	26,4	20,9	31,81	0,29 - 3,90
For/Ac	0,37	0,19	13,7	0,29	-

Tableau A1.3: *Concentrations en HCOOH et CH_3COOH (exprimées en ppbv) et rapport HCOOH/CH_3COOH, dans l'atmosphère et à la sortie de pots d'échappement de voitures ((*): d'après Kawamura et al., 1985).*

Cette expérience montre que la voiture à essence émet environ cinq fois plus d'acide acétique que d'acide formique. Pour la voiture diesel, l'expérience montre une teneur en acide formique extrêmement importante. On peut se demander s'il s'agit réellement d'acide formique émis par le moteur diesel ou si l'on est devant un artéfact de mesure. En effet, il est probable que le moteur diesel émette une concentration importante de formaldéhyde, et que ce HCHO s'oxyde en acide formique dans la chambre à brouillard. Ce résultat nécessite donc des confirmations.

ANNEXE 2

L'erreur e associée à la droite d'étalonnage s'obtient au seuil de confiance α grâce à la formule:

$$e = \frac{t^{n-2}_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot S_s}{p}$$

où t représente le coefficient de la loi de Student à n-2 degrés de liberté, n étant le nombre de points de la régression linéaire (voir tableau A2 pour les valeurs numériques), p la pente de la droite d'étalonnage et S_s la variance totale de la surface du pic:

$$S_s^2 = S_2^2 \cdot (1 + \frac{1}{n})$$

s_2^2 est la variance résiduelle autour de la droite de régression linéaire:

$$S_2^2 = \frac{\sum (S_i - S_i^*)^2}{n-1}$$

S_i étant la surface mesurée d'un pic pour un échantillon de concentration C_i de la régression linéaire et s_i^* la surface calculée par la régression linéaire.

nombre de degrés de liberté	$\alpha = 0,10$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,02$
1	6,314	12,706	31,821
2	2,920	4,303	6,965
3	2,353	3,182	4,541
4	2,132	2,776	3,747
5	2,015	2,571	3,365
6	1,943	2,447	3,143
7	1,895	2,365	2,998
8	1,860	2,306	2,896
9	1,833	2,262	2,821
10	1,812	2,228	2,764

Tableau A2: *Extrait d'une table de distribution de t (Loi de Student-Fisher).*

Toutes les erreurs sur les étalonnages ont été calculées à un seuil de confiance de 5%.

ANNEXE 3

$HCOO^-$ dans l'eau:

C ($ng.g^{-1}$)	0	10	20	50	100	150	200	300
Surface	0	0,33	0,59	1,49	3,01	4,60	6,08	8,74

$S = (4{,}500 + 2{,}949 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=0,999 e=±8,4

CH_3COO^- dans l'eau:

C ($ng.g^{-1}$)	0	10	20	50	100	150	200	300
Surface	0	0,12	0,24	0,64	1,36	2,04	2,74	3,84

$S = (1{,}227 + 1{,}311 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=0,999 e=±13

$HCOO^-$ dans Na_2CO_3:

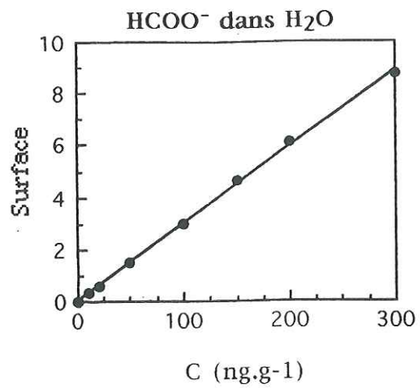
C ($ng.g^{-1}$)	0	10	20	50	100	150	200	300
Surface	0	0,27	0,56	1,37	2,89	4,20	5,58	8,26

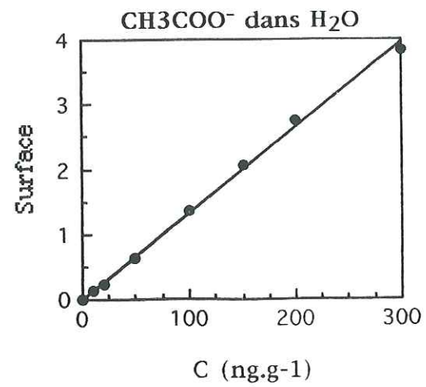
$S = (2{,}178 + 2{,}766 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=1 e=±4,8

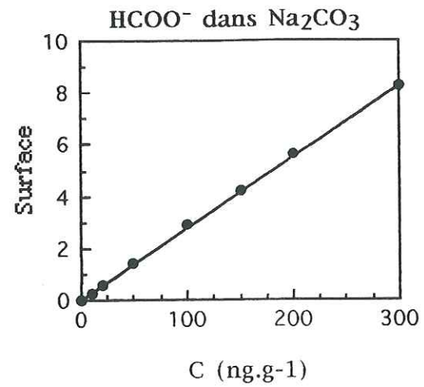
CH_3COO^- dans Na_2CO_3:

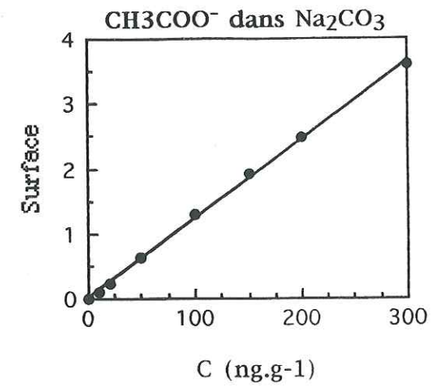
C ($ng.g^{-1}$)	0	10	20	50	100	150	200	300
Surface	0	0,11	0,24	0,63	1,28	1,92	2,49	3,61

$S = (2{,}013 + 1{,}219 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=0,999 e=±9,6









Exemple de droites d'étalonnage S=f(C), obtenues sur le chromatographe 2010i équipé d'une boucle d'injection et d'une colonne AS4A, pour les ions $HCOO^-$ et CH_3COO^- dans l'eau et dans une matrice de carbonate de sodium.
S est la surface du pic exprimée en unité de surface de l'intégrateur et C la concentration en $ng.g^{-1}$.

ANNEXE 4

F^-

C ($ng.g^{-1}$)	0,12	0,25	1	1,5	2
Surface	712	1134	3803	5858	7601

$S = 221,3 + 3696,4 \cdot C$ r=0,999 e=±0,07

CH_3COO^-

C ($ng.g^{-1}$)	2,4	5	20	30	40
Surface	4718	7302	21856	31019	38764

$S = 2884,3 + 916,2 \cdot C$ r=0,999 e=±2,4

$HCOO^-$

C ($ng.g^{-1}$)	2,4	5	20	30	40
Surface	6192	9820	31444	46584	61470

$S = 2452,9 + 1470,7 \cdot C$ r=1 e=±0,6

$CH_3SO_3^-$

C ($ng.g^{-1}$)	0,3	0,625	2,5	3,75	5
Surface	220	497	1965	3365	4675

$S = -144 + 939,8 \cdot C$ r=0,997 e=±0,5

Cl^-

C ($ng.g^{-1}$)	7,2	15	60	90	120
Surface	24879	38905	125361	184992	237898

$S = 11102 + 1904,6 \cdot C$ r=1 e=±2,9

NO_3^-

C ($ng.g^{-1}$)	4,8	10	40	60	80
Surface	8424	13906	44035	64826	86941

$S = 3217,9 + 1037,2 \cdot C$ r=1 e=±2,1

SO_4^{2-}

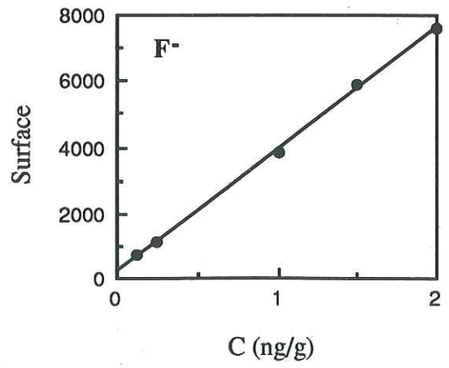
C ($ng.g^{-1}$)	7,2	15	60	90	120
Surface	15423	26011	85021	127475	176001

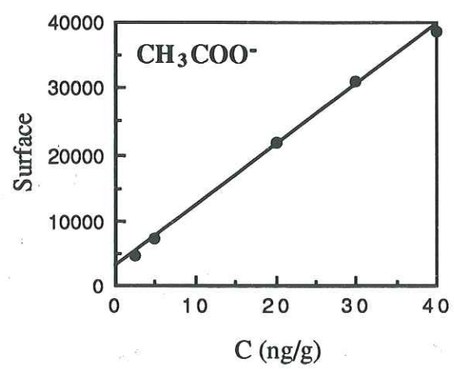
$S = 3860,9 + 1405,3 \cdot C$ r=0,999 e=±7,2

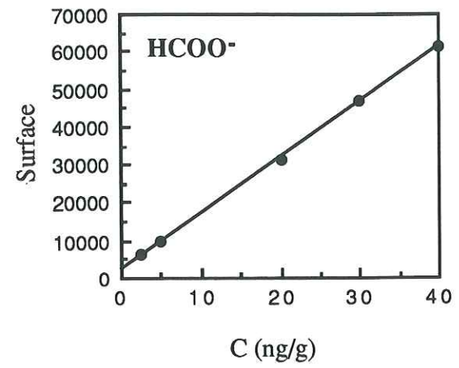
$C_2O_4^{2-}$

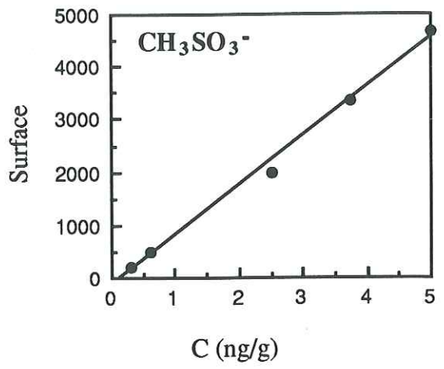
C ($ng.g^{-1}$)	0,3	0,625	2,5	3,75	5
Surface	648	1251	4038	5938	7922

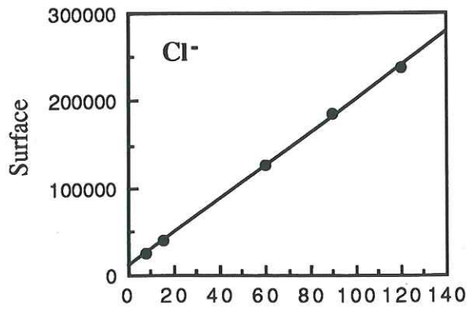
$S = 228,1 + 1532,4 \cdot C$ r=1 e=±0,1

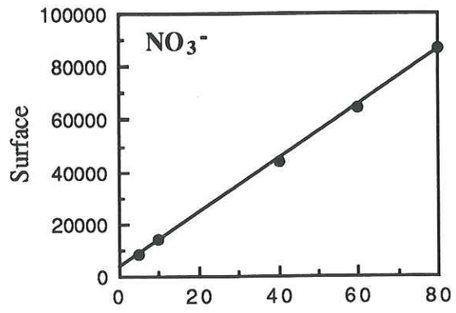


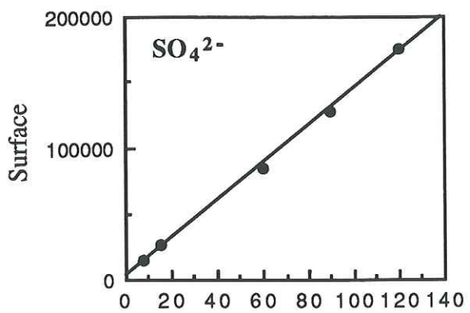


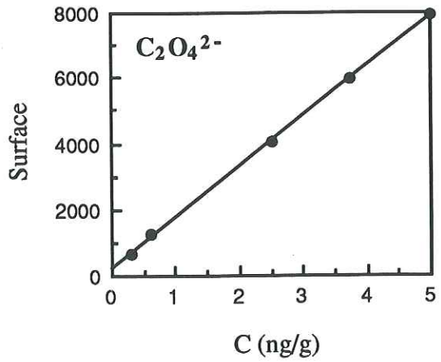












Exemples de droites d'étalonnage S=f(C), obtenues sur le chromatographe 4000i équipé d'une colonne de séparation AS5. S est la surface du pic exprimée en unité de surface de l'intégrateur et C la concentration en ng.g^{-1}.

Na+

C (ng.g^{-1})	6,48	12,96	19,44	25,92	32,39
Surface	5,37	9,61	14,60	18,37	23,13

$S = 0,929 + 0,684 \cdot C$ r=0,999 e=±1,3

NH_4+

C (ng.g^{-1})	4	8	12	16	20
Surface	3,54	6,98	10,57	13,83	17,06

$S = 0,229 + 0,847 \cdot C$ r=1 e=±0,5

K+

C (ng.g^{-1})	2	4	6	8	10
Surface	0,52	1,15	1,83	2,83	4,21

$S = 0,610 + 0,453 \cdot C$ r=0,985 e=±1,9

Mg^{2+}

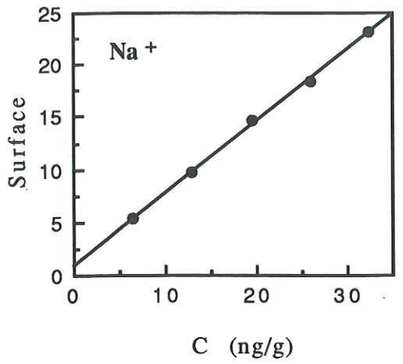
C (ng.g^{-1})	2	4	6	8	10
Surface	2,95	5,89	9,56	11,80	15,68

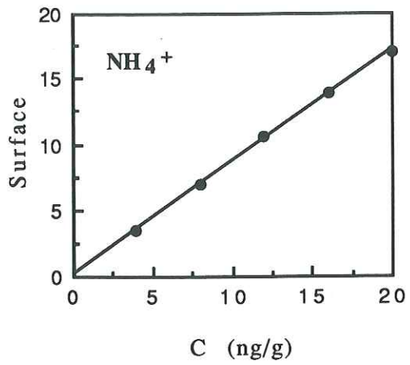
$S = 0,235 + 1,5685 \cdot C$ r=0,997 e=±0,8

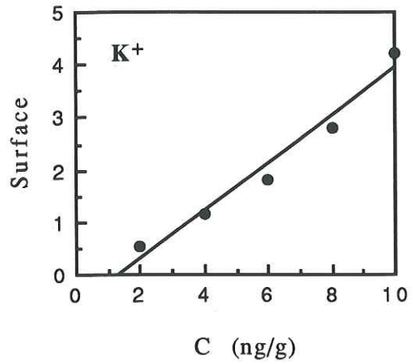
Ca^{2+}

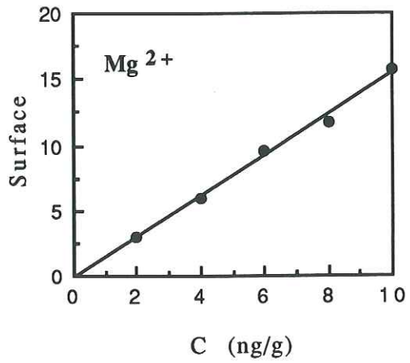
C (ng.g^{-1})	2	4	6	8	10
Surface	3,14	4,43	6,3	7,88	9,76

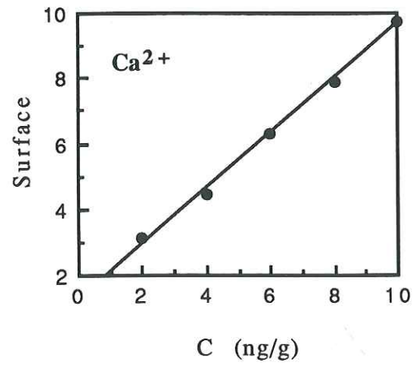
$S = 1,295 + 0,8345 \cdot C$ r=0,998 e=±0,6











Exemples de droites d'étalonnage S=f(C), obtenues sur le chromatographe 4500i équipé d'une colonne de séparation CS10. S est la surface du pic exprimée en unité de surface de l'intégrateur et C la concentration en ng.g^{-1}.

ANNEXE 5

CH_3COO^-

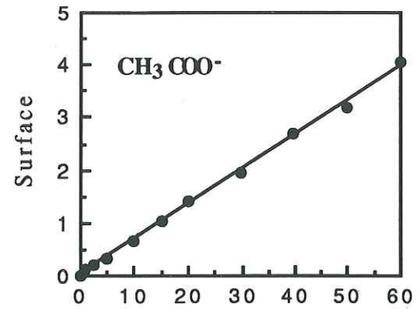
C (ng.g^{-1})	0	1	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	29,9	39,5	49,9	59,9
Surface	0	0,11	0,22	0,35	0,68	1,05	1,40	1,94	2,67	3,18	4,05

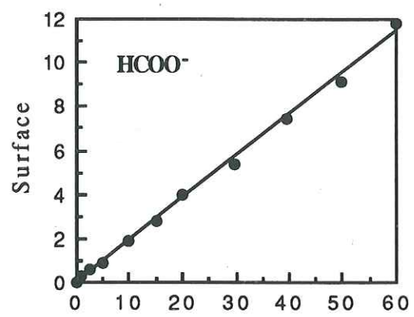
$S = (3{,}478 + 6{,}563 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=0,999 e=±2,1

$HCOO^-$

C (ng.g^{-1})	0	1	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	29,9	39,5	49,9	59,9
Surface	0	0,31	0,61	0,93	1,86	2,76	3,93	5,38	7,39	9,13	11,85

$S = (-0{,}182 + 18{,}987 \cdot C) \cdot 10^{-2}$ r=0,998 e=±2,8





Exemple de droites d'étalonnage S=f(C), obtenues sur le chromatographe 2010i équipé d'une colonne de préconcentration et d'une colonne AS4A, pour les ions $HCOO^-$ et CH_3COO^-.

S est la surface du pic exprimée en unité de surface de l'intégrateur et C la concentration en ng.g^{-1}.

ANNEXE 6

Résultats des collectes effectuées à Sönnblick.

Date	Heure (début)	[HCOOH]g (ppbv)	Id (pptv)	erreur (ppbv)
22/05/93	07:50	0,994	317	0,223
	09:00	1,314	318	0,262
	10:10	0,598	317	0,185
	11:16	0,724	329	0,200
	12:25	0,375	321	0,171
	13:40	0,335	325	0,171
	14:46	0,820	329	0,209
	15:55	0,554	327	0,185
	17:01	0,494	327	0,181
	18:07	0,557	327	0,186
	20:00	0,600	322	0,187
	21:07	0,510	314	0,177
	22:15	≤ Id	310	0,157
	23:22	0,376	326	0,173
23/05/93	00:28	0,270	315	0,163
	01:40	0,403	283	0,155
	02:50	0,260	310	0,160
	04:00	≤ Id	324	0,164
	05:08	0,173	300	0,152
	06:17	≤ Id	316	0,160
	08:25	0,371	315	0,168
	09:30	0,320	315	0,165
	10:35	0,534	318	0,180
	11:41	0,378	314	0,168
	12:47	0,415	323	0,174
	13:57	0,552	313	0,179
	15:03	0,493	310	0,174
	16:09	0,408	313	0,169
	17:15	1,212	311	0,247
	18:21	0,517	310	0,175
	20:01	0,425	316	0,172
	21:07	0,325	308	0,163
	22:12	0,386	302	0,163
24/05/93	08:00	0,266	309	0,160
	09:07	0,537	309	0,176
	10:20	0,396	308	0,166
27/05/93	00:47	≤Id	265	0,134
	02:02	0,597	330	0,190
	03:16	0,716	327	0,199
	04:23	0,907	318	0,214
	08:05	0,863	329	0,214
	09:12	0,705	327	0,198
	10:21	0,227	323	0,165
	11:30	0,768	322	0,202
	12:35	0,563	322	0,184
	13:40	0,636	325	0,191
	14:46	0,647	324	0,192
	15:56	0,748	325	0,201
	17:02	0,720	322	0,197
	18:08	0,551	320	0,182
	20:20	0,721	323	0,198
	21:25	0,400	295	0,160
	22:35	0,744	324	0,200
	23:46	≤ Id	318	0,161
28/05/93	00:50	0,264	313	0,162
	01:56	0,259	324	0,167
	03:01	0,228	300	0,154
	04:14	0,264	307	0,159
	05:20	0,413	307	0,167
	11:35	0,314	320	0,167
	12:40	0,334	314	0,165
	13:45	0,413	319	0,173
	14:50	0,273	320	0,166
	15:55	0,343	321	0,169
	17:05	0,448	319	0,174
	18:10	0,413	317	0,171
	20:08	0,319	317	0,166
	21:12	≤ Id	318	0,161
29/05/93	08:00	≤ Id	324	0,164
	09:10	0,270	323	0,167
	10:21	0,212	326	0,167
	11:26	0,231	319	0,163
	12:31	0,360	320	0,170
	13:36	0,409	318	0,172
	14:41	0,515	326	0,182
	15:52	0,345	319	0,168
	17:00	0,498	313	0,175
	18:07	0,527	323	0,182
	20:00	0,530	317	0,179
	21:06	0,529	319	0,180
30/05/93	08:00	0,875	328	0,215
	09:05	0,534	327	0,184

	10:15	0,555	322	0,183
	11:25	0,431	322	0,175
	12:31	0,555	320	0,183
	13:41	0,889	321	0,213
	14:46	0,701	326	0,197
	15:51	0,657	329	0,195
	16:56	0,818	322	0,207
	18:02	0,443	322	0,175
	20:11	0,562	327	0,186
	21:16	0,332	337	0,176
	22:23	0,185	329	0,167
	23:28	0,304	327	0,170
31/05/93	00:35	≤ Id	319	0,162
	01:45	≤ Id	342	0,173
	02:55	≤ Id	319	0,161
	04:00	0,166	329	0,167
	05:09	0,171	311	0,158
	06:14	0,303	325	0,169
	08:05	0,502	322	0,180
	09:15	0,254	368	0,188
	10:20	0,428	325	0,176
	11:26	0,440	491	0,255
	12:31	0,377	320	0,171
	13:37	0,424	319	0,173
	14:48	0,298	315	0,164
	15:55	0,218	314	0,161
	17:01	0,245	314	0,162
	18:07	0,290	319	0,166
	20:00	0,417	317	0,172
	21:11	0,190	317	0,161
1/06/93	08:50	0,812	323	0,206
	09:56	0,645	498	0,269
	11:06	0,551	614	0,319
	12:11	0,999	418	0,262
	13:17	0,500	392	0,211
	14:22	0,709	403	0,230
	15:27	0,439	322	0,175
	16:35	0,645	323	0,191
	17:40	0,692	563	0,302
	19:55	0,914	327	0,218
	21:02	0,871	614	0,337
	22:08	0,722	599	0,321
3/06/93	00:25	0,527	303	0,173
	01:35	≤ Id	304	0,154
	02:45	≤ Id	308	0,156
	03:55	≤ Id	305	0,155
	05:05	≤ Id	324	0,164
	06:10	≤ Id	317	0,160
4/06/93	00:27	0,413	183	0,112
	01:37	0,206	182	0,097
	02:45	0,172	218	0,112
	03:51	≤ Id	187	0,095
	05:01	0,171	194	0,101
	06:20	0,298	218	0,119
6/06/93	04:55	0,897	193	0,172
	06:00	0,759	193	0,154
	08:02	0,672	194	0,144
	09:07	0,770	195	0,156
	10:12	0,656	196	0,143
	11:16	0,776	196	0,157
	12:20	0,719	194	0,149
	13:30	0,683	190	0,144
	14:35	0,709	196	0,149
	15:40	0,486	194	0,124
	16:45	0,547	195	0,130
	17:50	0,680	200	0,147
	20:00	0,489	196	0,125
	21:05	0,292	194	0,107
	22:09	0,473	194	0,122
	23:14	0,407	188	0,114
7/06/93	00:22	0,629	195	0,139
	01:26	0,753	197	0,155
	02:30	0,506	198	0,127
	03:35	0,647	195	0,141
	04:40	0,798	197	0,160
	05:50	0,823	197	0,163
	08:00	0,354	188	0,109
	09:08	0,834	224	0,173
	10:13	0,478	220	0,134
	11:18	1,068	229	0,204
	12:25	1,129	218	0,209
	13:35	0,867	219	0,175
	14:40	0,879	225	0,179

	15:45	0,850	227	0,176
	16:50	0,727	224	0,160
	17:55	0,690	225	0,157
	20:03	0,849	226	0,176
	21:08	0,656	229	0,154
	22:12	0,684	229	0,158
10/06/93	08:41	0,993	229	0,194
	09:46	0,694	233	0,160
	10:56	0,671	231	0,157
	12:01	0,404	234	0,133
	13:07	0,578	232	0,148
	14:12	0,637	232	0,154
	15:17	0,615	234	0,152
	16:28	0,360	230	0,128
	17:34	0,271	225	0,120
	20:01	0,258	232	0,123
	21:07	0,373	231	0,130
	22:11	0,319	236	0,128
	23:21	0,116	221	0,112
11/06/93	00:38	0,333	231	0,127
	01:55	0,391	225	0,128
	03:05	0,560	229	0,145
	04:15	0,540	236	0,146
	05:27	0,591	232	0,149
	22:01	0,404	234	0,133
	23:05	0,325	230	0,126
12/06/93	00:12	0,320	231	0,126
	01:16	0,356	240	0,133
	02:27	0,419	238	0,136
	03:32	0,352	232	0,129
	04:37	0,244	226	0,120
	05:45	≤ Id	233	0,118
	08:05	0,166	220	0,113
	09:12	≤ Id	153	0,078
	10:52	≤ Id	226	0,114
	11:57	≤ Id	231	0,117
	13:03	0,160	231	0,118
	14:08	≤ Id	237	0,120
	15:13	0,143	242	0,123
	16:21	0,145	237	0,121
	17:26	≤ Id	230	0,117
	20:04	≤ Id	232	0,117
	21:09	≤ Id	236	0,120
	22:14	≤ Id	237	0,120
	23:26	≤ Id	221	0,112
13/06/93	00:37	0,158	293	0,149
	01:49	≤ Id	244	0,124
	02:58	≤ Id	234	0,119
	04:03	≤ Id	234	0,119
	05:13	≤ Id	245	0,124
	08:00	≤ Id	237	0,120
	09:07	0,123	227	0,115
	10:18	0,120	236	0,119
	11:23	0,125	234	0,119
	12:27	≤ Id	239	0,121
	13:35	0,167	234	0,120
	14:41	0,236	236	0,124
	15:47	0,125	234	0,118
	16:52	0,176	237	0,122
	17:56	≤ Id	239	0,121

Date	Heure début	[HNO3](pptv)	Id (pptv)	erreur (pptv)
21/05/93	10:05	≤ Id	112	57
	11:15	59	111	56
	12:25	≤ Id	111	56
	13:40	93	110	57
	14:50	≤ Id	110	56
	16:00	≤ Id	110	56
	17:10	111	109	57
	18:15	100	110	57
	20:10	≤ Id	112	57
	21:20	≤ Id	108	55
	22:30	≤ Id	109	55
	23:38	≤ Id	106	54
22/05/93	00:45	≤ Id	102	52
	01:56	≤ Id	109	55
	03:03	≤ Id	104	53
	04:13	≤ Id	110	56
	05:23	≤ Id	108	55
	07:50	67	108	55
	09:00	151	108	59
	10:10	165	108	60
	11:16	88	112	58
	12:25	100	109	57
	13:40	≤ Id	110	56
	14:46	125	111	59
	15:55	≤ Id	111	56
	17:01	62	111	56
	18:07	72	111	57
	20:00	67	109	56
	21:07	77	106	54
	22:15	≤ Id	105	53
	23:22	76	110	56
23/05/93	00:28	109	107	56
	01:40	102	96	51
	02:50	≤ Id	105	53
	04:00	56	110	56
	05:08	≤ Id	102	52
	06:17	≤ Id	107	54
	08:25	≤ Id	107	54
	09:30	67	107	55
	10:35	123	108	57
	11:41	76	106	54
	12:47	98	110	57
	13:57	113	106	56
	15:03	73	105	54
	16:09	99	106	55
	17:15	123	105	56
	18:21	108	105	55
	20:01	80	107	55
	21:07	120	105	56
	22:12	145	103	56
24/05/93	08:00	133	105	57
	09:07	117	105	56
	10:20	99	104	54
	11:28	78	104	53
	12:34	≤ Id	107	54
	13:36	97	103	54
	14:41	120	103	55
	15:47	156	108	59
	17:02	171	106	59
	18:07	174	107	60
	21:47	221	104	63
	22:52	311	106	72
25/05/93	00:00	200	105	61
	01:10	289	103	69
	02:15	342	105	75
	03:26	317	107	73
	04:35	221	107	64
	05:42	251	103	65
	08:00	323	107	74
	09:10	406	105	83
	10:15	468	106	91
	11:21	434	107	87
	12:27	357	104	77
	13:36	265	107	68
	14:41	231	106	64
	15:46	193	108	62
	16:50	205	116	66
	17:57	134	98	53
	20:16	226	110	66
	21:20	172	105	59
26/05/93	08:06	293	113	73
	09:15	162	112	62

Date	Heure début	[HNO3](pptv)	Id (pptv)	erreur (pptv)
26/05/93	10:25	154	108	59
	11:31	156	108	59
	12:36	97	110	57
	13:48	73	108	55
	16:00	158	111	61
	17:05	129	111	59
	18:10	71	108	55
	21:32	65	110	56
	22:36	221	108	64
	23:42	152	104	57
27/05/93	00:47	123	90	49
	02:02	81	112	57
	03:16	100	111	58
	04:23	250	108	67
	05:27	131	111	59
	08:05	280	112	71
	09:12	226	111	66
	10:21	≤ Id	109	55
	11:30	189	109	62
	12:35	124	109	58
	13:40	136	110	59
	14:46	150	110	60
	15:56	174	110	61
	17:02	194	109	63
	18:08	215	109	64
	20:20	204	110	64
	21:25	115	100	53
	22:35	103	110	57
	23:46	≤ Id	108	55
28/05/93	00:50	57	106	54
	01:56	73	110	56
	03:01	86	102	53
	04:14	≤ Id	104	53
	05:20	≤ Id	104	53
	08:16	57	107	54
	09:21	100	110	57
	10:26	≤ Id	109	55
	11:35	81	108	55
	12:40	106	106	56
	13:45	62	108	55
	14:50	≤ Id	109	55
	15:55	≤ Id	109	55
	17:05	96	108	56
	18:10	63	107	54
	20:08	102	108	56
	21:12	≤ Id	108	55
29/05/93	08:00	≤ Id	110	56
	09:10	75	110	56
	10:21	≤ Id	111	56
	11:26	≤ Id	108	55
	12:31	100	108	56
	13:36	93	108	56
	14:41	136	111	60
	15:52	83	108	56
	17:00	379	106	80
	18:07	126	110	58
	20:00	232	108	65
	21:06	101	108	56
30/05/93	08:00	226	111	66
	09:05	181	111	62
	10:15	278	109	70
	11:25	207	109	64
	12:31	261	109	68
	13:41	271	109	69
	14:46	217	111	65
	15:51	193	112	64
	16:56	242	109	67
	18:02	133	109	58
	20:11	67	111	57
	21:16	≤ Id	114	58
	22:23	≤ Id	111	56
	23:28	77	111	57
31/05/93	00:35	≤ Id	108	55
	01:45	≤ Id	116	59
	02:55	≤ Id	108	55
	04:00	≤ Id	112	57
	05:09	≤ Id	105	53
	06:14	≤ Id	110	56
	08:05	115	109	57
	09:15	≤ Id	125	63
	10:20	64	110	56
	11:26	≤ Id	166	84

Annexe 6

Date	Heure début	[HNO3](pptv)	Id (pptv)	erreur (pptv)
31/05/93	12:31	≤ Id	109	55
	13:37	68	108	55
	14:48	≤ Id	107	54
	15:55	≤ Id	107	54
	17:01	≤ Id	107	54
	18:07	≤ Id	108	55
	20:00	≤ Id	108	55
	21:11	≤ Id	107	54
1/06/93	08:50	66	110	56
	09:56	≤ Id	169	86
	11:06	≤ Id	208	105
	12:11	87	142	72
	13:17	≤ Id	133	67
	14:22	92	137	70
	15:27	123	109	58
	16:35	196	110	63
	17:40	134	191	98
	19:55	82	111	57
	21:02	≤ Id	208	105
	22:08	≤ Id	203	103
3/06/93	00:25	≤ Id	103	52
	01:35	≤ Id	103	52
	02:45	≤ Id	104	53
	03:55	≤ Id	104	53
	05:05	≤ Id	110	56
	06:10	≤ Id	107	54
	09:18	≤ Id	124	63
	10:23	≤ Id	140	71
	21:35	104	152	78
	22:40	≤ Id	188	95
4/06/93	01:37	≤ Id	62	31
	02:45	≤ Id	74	37
	05:01	≤ Id	66	33
	06:20	≤ Id	74	37
6/06/93	04:55	137	65	39
	06:00	153	65	41
	08:02	172	66	43
	09:07	247	66	51
	10:12	203	67	46
	11:16	206	66	46
	12:20	200	66	46
	13:30	179	64	43
	14:35	227	66	49
	15:40	102	66	37
	16:45	134	66	39
	17:50	169	68	43
	20:00	61	67	35
	21:05	62	66	34
	22:09	71	66	35
	23:14	95	64	35
7/06/93	00:22	74	66	35
	01:26	≤ Id	67	34
	02:30	56	67	35
	03:35	65	66	35
	04:40	46	67	34
	05:50	49	67	34
	08:00	146	64	39
	09:08	204	76	50
	10:13	284	75	59
	11:18	334	78	66
	12:25	325	74	63
	13:35	324	74	63
	14:40	352	76	67
	15:45	319	77	63
	16:50	197	76	49
	17:55	180	76	47
	20:03	288	77	60
	21:08	213	78	52
	22:12	234	78	54
8/06/93	08:00	408	79	76
	09:05	410	78	76
	10:10	432	78	79
	11:19	512	78	90
	12:25	458	77	82
	13:30	492	77	87
	14:35	439	76	79
	15:41	477	79	85
	16:51	393	77	73
	17:55	370	77	70
	20:00	207	75	50
10/06/93	08:41	101	78	42
	09:46	78	79	41

Date	Heure début	[HNO3](pptv)	Id (pptv)	erreur (pptv)
	10:56	90	78	42
	12:01	54	79	40
	13:07	164	79	47
	14:12	106	79	43
	15:17	122	79	44
	16:28	57	78	40
	17:34	≤ Id	76	38
	20:01	≤ Id	79	40
	21:07	56	78	40
	22:11	≤ Id	80	40
	23:21	≤ Id	75	38
11/06/93	00:38	≤ Id	78	39
	01:55	45	76	39
	03:05	124	78	44
	04:15	108	80	43
	05:27	101	79	43
	22:01	154	79	46
	23:05	163	78	47
12/06/93	00:12	161	78	47
	01:16	108	81	44
	02:27	259	81	58
	03:32	201	79	51
	04:37	84	77	41
	05:45	≤ Id	79	40
	08:05	≤ Id	75	38
	09:12	≤ Id	52	26
	10:52	≤ Id	77	39
	11:57	≤ Id	78	39
	13:03	56	78	40
	14:08	≤ Id	80	40
	15:13	≤ Id	82	42
	16:21	≤ Id	80	40
	17:26	≤ Id	78	39
	20:04	≤ Id	79	40
	21:09	≤ Id	80	40
	22:14	≤ Id	80	40
	23:26	51	75	38
13/06/93	00:37	≤ Id	99	50
	01:49	≤ Id	83	42
	02:58	≤ Id	79	40
	04:03	310	80	63
	05:13	≤ Id	83	42
	08:00	≤ Id	80	40
	09:07	≤ Id	77	39
	10:18	≤ Id	80	40
	11:23	≤ Id	79	40
	12:27	≤ Id	81	41
	13:35	≤ Id	79	40
	14:41	≤ Id	80	40
	15:47	≤ Id	79	40
	16:52	≤ Id	80	40
	17:56	≤ Id	81	41

Annexe 6

Jour	Heure début	Heure fin	LWC (g/m3)	pH	HCOOH exp(µg/g)	calc (ppm)	calc/exp		HCOOH gaz(ppbv)	P mbar	upsilon
27/05/93	01:00	05:38	0,131	4,28	3,182	1,694	0,53	Liquid	0,572	696,7	0,28
	13:03	22:25	0,231	4,85	3,278	2,511	0,77	Liquid	0,621	694,2	0,67
	22:25	00:40	0,067	6,84	2,88	9,264	3,22	Liquid	0,451	694,2	0,98
28/05/93	00:45	05:05	0,127	4,55	2,252	1,149	0,51	Liquid	0,254	694,7	0,41
	05:05	07:00	0,307	4,29	1,075	0,985	0,92	ice/liquid	0,413	694	0,52
	11:02	12:30	0,096	5,98	0,411	5,093	12,39		0,364	694,6	0,94
	12:35	14:00	0,063	5,63	0,256	6,431	25,12	Graupel	0,35	694,6	0,82
	17:00	18:00	0,129	4,42	0,558	2,027	3,63		0,448	694,8	0,41
	15:41	16:58	0,147	4,61	0,582	1,957	3,36		0,396	694,6	0,51
	18:15	19:12	0,097	5,18	0,994	4,405	4,43		0,413	695	0,73
29/05/93	20:00	21:30	0,225	4,54	1,345	1,867	1,39		0,53	698,6	0,56
	21:36	22:31	0,09	4,72	1,112	3,527	3,17		0,529	698,7	0,42
30/05/93	18:00	20:45	0,059	4,11	1,686	1,413	0,84	Liquid	0,483	697,5	0,12
	22:28	23:31	1,164	4,98	0,456	0,213	0,47	ice/liquid	0,185	697,9	0,95
	23:35	00:03	0,458	5,52	0,19	0,906	4,77	ice/liquid	0,304	697,9	0,96
31/05/93	00:06	00:36	0,256	5,6	0,201	1,59	7,91	ice/liquid	0,304	697,5	0,94
	02:22	04:12	0,109	5,46	0,323	1,748	5,41		0,16	697,2	0,84
	04:20	05:23	0,212	5,55	0,167	1,031	6,17		0,166	697,4	0,93
	05:32	06:21	0,357	5,38	0,197	0,637	3,23		0,171	697,7	0,93
	06:29	07:14	0,321	5,48	0,259	1,264	4,88		0,303	697,8	0,94
	08:03	08:49	0,553	5,18	0,323	1,201	3,72		0,502	698,4	0,93
	08:53	09:15	0,596	4,75	0,403	0,992	2,46		0,502	698,7	0,83
	09:17	14:14	0,034	4,69	2,359	2,679	1,14	Liquid	0,38	696,9	0,17
	14:17	16:46	0,166	4,93	1,819	1,43	0,79	ice/liquid	0,258	699,2	0,65
	16:49	18:05	0,084	5,54	1,268	3,356	2,65	ice/liquid	0,245	699,6	0,81
4/06/93	01:39	02:45	0,2153	5,67	0,147	1,282	8,72		0,206	694	0,94
	02:50	03:45	0,1984	5,49	0,109	1,12	10,27		0,172	694	0,91
	05:32	06:26	0,2723	5,42	0,055	0,819	14,89		0,171	694,5	0,92
	06:32	07:28	0,2077	5,42	0,071	1,819	25,63		0,298	694,9	0,9
6/06/93	20:50	00:25	0,1643	4,34	1,278	1,184	0,93	Liquid	0,415	704,1	0,33
10/06/93	08:00	09:25	0,1699	3,92	3,03	1,615	0,53	Liquid	0,993	701,5	0,2
	09:27	10:53	0,2845	4,13	2,76	1,274	0,46	Liquid	0,694	701,5	0,37
	10:55	12:26	0,22	4,27	2,92	1,368	0,47	Liquid	0,582	701,4	0,37
	12:28	13:33	0,1737	6,05	2,46	3,566	1,45	Liquid	0,462	701,4	0,96
	13:00	17:30	0,0444	4,31	3,22	1,94	0,6	Liquid	0,547	700,7	0,11
	17:30	19:00	0,2316	4,64	2,64	0,943	0,36	Liquid	0,271	700	0,57
	20:00	21:20	0,2612	4,66	3,14	0,977	0,31	Liquid	0,296	699,2	0,61
	21:24	22:58	0,2339	4,78	3,67	1,305	0,36	Liquid	0,337	699,4	0,64
	23:01	00:42	0,2579	4,97	1,99	0,484	0,24	Liquid	0,116	699,5	0,76
	21:55	23:33	0,2118	5,03	4,96	1,886	0,38	Liquid	0,378	696,8	0,75
11/06/93	23:38	01:40	0,1925	5,57	5,09	2,131	0,42	ice/liquid	0,32	696,1	0,91
	01:43	03:45	0,0918	6,26	2,73	5,791	2,12		0,391	694,8	0,96
12/06/93	03:47	05:50	0,0692	6,2	0,18	5,773	32,07	ice/liquid	0,298	693,2	0,95
	08:00	10:28	0,0742	5,53	0,45	1,87	4,16		0,121	692,5	0,81
	10:31	12:32	0,044	5,96	0,4	3,186	7,97		0,114	692,8	0,87
	12:35	14:20	0,1045	5,82	0,46	1,421	3,09		0,115	693	0,92
	14:24	15:30	0,1263	5,88	0,46	1,238	2,69		0,118	693,1	0,94
	15:34	16:00	0,3985	5,71	0,44	0,492	1,12		0,143	693,1	0,97
	16:04	16:36	0,1492	5,53	0,68	1,242	1,83		0,145	693,1	0,9
	16:39	17:10	0,1594	5,55	0,47	1,173	2,5		0,145	693,1	0,91
	17:12	17:42	0,2295	5,45	0,44	0,653	1,49		0,115	693,2	0,92
	17:44	18:25	0,1741	5,38	0,46	0,829	1,8		0,115	693,2	0,88
	18:27	19:02	0,3251	5,67	0,331	0,486	1,47		0,115	693,2	0,97
	20:00	20:34	0,1262	5,67	0,41	1,206	2,94		0,116	693,4	0,92
	20:36	21:20	0,17	5,72	0,33	0,921	2,79		0,116	693,5	0,95
	21:23	22:20	0,1262	6,02	0,32	1,283	4,01		0,118	693,6	0,96
	22:30	23:25	0,2951	5,67	0,27	0,55	2,04		0,118	693,5	0,96
	23:29	00:35	0,0885	5,46	0,4	1,482	3,7		0,11	693,2	0,84
	00:40	01:26	0,1381	5,61	0,28	1,504	5,37		0,158	693	0,92
13/06/93	08:00	08:37	0,1207	5,14	0,48	1,019	2,12		0,118	692,7	0,74
	09:48	10:44	0,0968	5,33	0,41	1,363	3,32		0,122	692,9	0,77
	11:49	12:50	0,0775	5,15	0,35	1,425	4,07		0,122	693,2	0,64
	12:54	14:10	0,0591	5,11	0,24	1,783	7,43		0,143	693,3	0,52
	14:13	15:58	0,0795	5,27	0,31	2,579	8,32		0,213	693,5	0,68
	16:00	17:30	0,1633	4,86	0,2	0,809	4,05		0,142	693,6	0,66
	17:35	19:00	0,0608	5,8	0,85	2,783	3,27		0,138	693,7	0,87

Jour	Heure déb	fin	LWC (g/m3)	P mbar	T (°C)	[NO3-]exp (µg/g)	gaz (pptv)	[NO3-] calc	R=calc/exp	erreur Cg (pptv)	erreur Ccalc (µg/g)	erreur R
27/05	01:00	05:38	0,131	696,7	1,9	32,075	138	2,022	0,06	58	0,850	0,03
	13:03	22:25	0,231	694,2	2,4	27,960	167	1,380	0,05	60	0,496	0,02
	22:25	00:40	0,067	694,2	1,2	26,840	78	2,232	0,08	56	1,602	0,06
28/05	00:45	05:05	0,127	694,7	0,45	15,950	67	1,015	0,06	54	0,818	0,05
	05:05	07:00	0,307	694	-0,4	14,750	52	0,327	0,02	53	0,333	0,02
	11:02	12:30	0,096	694,6	-3,4	1,024	72	1,463	1,43	55	1,118	1,09
	12:35	14:00	0,063	694,6	-2,2	1,041	97	2,990	2,87	55	1,696	1,63
	17:00	18:00	0,129	694,8	-2,8	2,915	96	1,449	0,50	56	0,845	0,29
	15:41	16:58	0,147	694,6	-1,6	1,365	54	0,712	0,52	55	0,725	0,53
	18:15	19:12	0,097	695	-3,1	2,844	63	1,266	0,45	54	1,085	0,38
29/05	20:00	21:30	0,225	698,6	-0,3	4,013	188	1,621	0,40	60	0,517	0,13
	21:36	22:31	0,09	698,7	-0,3	4,194	101	2,177	0,52	56	1,207	0,29
30/05	18:00	20:45	0,059	697,5	0,8	9,890	111	3,629	0,37	57	1,864	0,19
	22:28	23:31	1,164	697,9	-1,1	0,562	55	0,092	0,16	56	0,094	0,17
	23:35	00:03	0,458	697,9	-1,6	0,166	77	0,327	1,97	57	0,242	1,46
31/05	00:06	00:36	0,256	697,5	-1,7	0,116	77	0,586	5,05	57	0,433	3,74
	02:22	04:12	0,109	697,2	-2	0,216	54	0,965	4,47	57	1,019	4,72
	04:20	05:23	0,212	697,4	-2,1	0,190	56	0,515	2,71	57	0,524	2,76
	05:32	06:21	0,357	697,7	-2,1	0,530	52	0,284	0,54	53	0,290	0,55
	06:29	07:14	0,321	697,8	-2	0,396	55	0,334	0,84	56	0,340	0,86
	08:03	08:49	0,553	698,4	-1,5	0,590	115	0,405	0,69	57	0,201	0,34
	08:53	09:15	0,596	698,7	0,2	0,691	115	0,374	0,54	57	0,185	0,27
	09:17	14:14	0,034	696,9	2,8	3,331	66	3,714	1,12	62	3,489	1,05
	14:17	16:46	0,166	699,2	1,3	1,723	58	0,674	0,39	54	0,628	0,36
	16:49	18:05	0,084	699,6	-0,6	1,068	53	1,227	1,15	54	1,250	1,17
4/06	01:39	02:45	0,2153	694	-2,5	0,402	31	0,280	0,70	31	0,280	0,70
	02:50	03:45	0,1984	694	-2,3	0,463	37	0,362	0,78	37	0,362	0,78
	05:32	06:26	0,2723	694,5	-1,9	0,199	33	0,235	1,18	33	0,235	1,18
	06:32	07:28	0,2077	694,9	-1,5	0,117	37	0,345	2,95	37	0,345	2,95
6/06	20:50	00:25	0,1643	704,1	2,9	1,890	72	0,847	0,45	35	0,412	0,22
10/06	08:00	09:25	0,1699	701,5	3,6	12,560	101	1,142	0,09	42	0,475	0,04
	09:27	10:53	0,2845	701,5	3	6,880	83	0,561	0,08	41	0,277	0,04
	10:55	12:26	0,22	701,4	3	5,580	78	0,682	0,12	42	0,367	0,07
	12:28	13:33	0,1737	701,4	3,25	14,910	109	1,206	0,08	43	0,476	0,03
	13:00	17:30	0,0444	700,7	3	6,640	112	4,849	0,73	43	1,862	0,28
	17:30	19:00	0,2316	700	2,1	5,280	38	0,316	0,06	38	0,316	0,06
	20:00	21:20	0,2612	699,2	2	5,600	39	0,287	0,05	40	0,295	0,05
	21:24	22:58	0,2339	699,4	2,1	8,290	48	0,395	0,05	40	0,329	0,04
	23:01	00:42	0,2579	699,5	1,2	3,650	37	0,277	0,08	38	0,285	0,08
11/06	21:55	23:33	0,2118	696,8	1,1	18,220	157	1,427	0,08	46	0,418	0,02
	23:38	01:40	0,1925	696,1	0	21,620	148	1,484	0,07	46	0,461	0,02
12/06	01:43	03:45	0,0918	694,8	-1,2	17,000	183	3,859	0,23	51	1,075	0,06
	03:47	05:50	0,0692	693,2	-2,2	5,595	142	3,977	0,71	46	1,288	0,23
	08:00	10:28	0,0742	692,5	-2,5	1,390	32	0,836	0,60	32	0,836	0,60
	10:31	12:32	0,044	692,8	-2,3	0,290	39	1,718	5,92	39	1,718	5,92
	12:35	14:20	0,1045	693	-1,5	0,348	47	0,869	2,50	40	0,740	2,13
	14:24	15:30	0,1263	693,1	-1,7	0,348	40	0,613	1,76	41	0,628	1,80
	15:34	16:00	0,3985	693,1	-1,7	0,435	41	0,199	0,46	42	0,204	0,47
	16:04	16:36	0,1492	693,1	-3,1	0,440	40	0,521	1,18	41	0,534	1,21
	16:39	17:10	0,1594	693,1	-3	0,406	40	0,488	1,20	40	0,488	1,20
	17:12	17:42	0,2295	693,2	-2,9	0,493	39	0,330	0,67	39	0,330	0,67
	17:44	18:25	0,1741	693,2	-3,3	0,696	39	0,436	0,63	39	0,436	0,63
	18:27	19:02	0,3251	693,2	-3,7	0,290	39	0,234	0,81	39	0,234	0,81
	20:00	20:34	0,1262	693,4	-4,3	0,275	39	0,604	2,20	40	0,619	2,25
	20:36	21:20	0,17	693,5	-4,3	0,285	40	0,460	1,61	40	0,460	1,61
	21:23	22:20	0,1262	693,6	-4,2	0,456	40	0,619	1,36	40	0,619	1,36
	22:30	23:25	0,2951	693,5	-4,2	0,632	40	0,265	0,42	40	0,265	0,42
	23:29	00:35	0,0885	693,2	-4,5	0,931	51	1,127	1,21	38	0,839	0,90
13/06	00:40	01:26	0,1381	693	-4,9	0,645	49	0,694	1,08	50	0,709	1,10
	08:00	08:37	0,1207	692,7	-2,1	1,026	40	0,642	0,63	40	0,642	0,63
	09:48	10:44	0,0968	692,9	-1,5	0,775	39	0,779	1,00	39	0,779	1,00
	11:49	12:50	0,0775	693,2	-1,7	0,461	40	0,999	2,17	40	0,999	2,17
	12:54	14:10	0,0591	693,3	-0,1	0,312	40	1,302	4,17	40	1,302	4,17
	14:13	15:58	0,0795	693,5	-0,4	0,415	40	0,969	2,34	40	0,969	2,34
	16:00	17:30	0,1633	693,6	-1,3	0,593	40	0,473	0,80	40	0,473	0,80
	17:35	19:00	0,0608	693,7	-2,4	0,250	40	1,277	5,11	40	1,277	5,11

ANNEXE 7

Résultats détaillés de l'intercomparaison des techniques de collecte par tubes dénudeurs et chambre à brouillard:

Date de la collecte	HNO_3 (pptv) "tubes dénudeurs"	HNO_3 (pptv) "chambre à nébuliser"
2901	113	116 ± 92
3001	203	221 ± 43
3002	73	59 ± 7
3101	64	66 ± 19
0101	110	106 ± 39
0202	76	57 ± 9
0601	161	184 ± 41
0602	73	61 ± 16
0701	296	266 ± 72
1002	64	66 ± 33
1102	44	146 ± 64
1201	86	40 ± 7
1202	29	72 ± 84
1301	42	40 ± 1

Date de la collecte	HCOOH (pptv) "tubes dénudeurs"	HCOOH (pptv) "chambre à nébuliser"
2201	453	675 ± 284
2202	577	306 ± 152
2301	744	520 ± 242
2701	903	643 ± 165
2901	690	352 ± 126
3001	781	646 ± 161
3002	658	252 ± 122
3101	384	347 ± 93
0101	377	666 ± 159
0601	922	670 ± 86
0602	746	582 ± 169
0701	658	788 ± 226
1002	668	387 ± 147
1102	445	317 ± 91
1201	88	127 ± 27
1202	24	122 ± 12
1301	42	142 ± 37

ANNEXE 8

Détail des erreurs et des limites de détection des mesures de suivis journaliers effectués dans la région Grenobloise, sur le campus de Saint Martin d'Hères:

11 mars 1993	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h05	231	44	58	930	169	72
7h15	326	59	59	1307	234	74
8h25	568	95	61	1584	283	75
9h35	836	135	60	2204	392	75
10h45	941	152	61	1775	317	76
12h00	1101	177	61	1568	280	76
13h10	1130	181	61	1230	221	76
14h15	950	153	62	699	130	77
15h21	946	153	61	894	163	76
16h29	910	147	61	950	172	76
17h35	756	123	61	837	153	76

23 sept. 1993	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h35	140	30	40	299	59	50
7h45	233	42	39	358	68	48
8h55	237	42	39	409	77	49
10h05	203	38	40	313	61	49
11h15	384	64	40	714	129	49
12h35	386	64	39	783	141	49
13h45	312	53	39	597	109	49
14h55	257	45	40	413	77	50
16h05	271	47	40	692	125	50
17h15	231	42	40	561	102	49
18h21	147	31	41	389	73	51

8 déc. 1993	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h45	136	29	40	634	115	50
7h40	150	29	32	633	114	40
8h50	145	28	31	1046	186	39
10h02	143	28	33	852	152	41
11h12	133	26	31	660	119	39
12h25	135	27	34	690	124	42
13h39	104	23	31	593	107	39
14h49	136	27	31	553	100	39

19 janv. 1994	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h38	56	12	17	239	44	21
7h41	59	12	16	367	66	20
9h08	68	13	14	245	44	18
10h20	135	22	14	677	120	17
11h31	159	26	14	551	98	18
12h40	168	27	14	685	122	17
13h50	191	31	14	639	114	18
15h00	178	29	15	535	95	18
16h11	202	33	15	973	173	19

21 janv. 1994	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h30	162	30	32	1304	232	40
7h40	238	41	34	1390	247	42
8h50	287	49	35	1933	343	43
10h00	401	66	35	2491	442	44
11h10	434	71	36	2331	414	45
12h20	555	90	37	2210	392	46
13h38	639	103	36	1995	354	45
14h48	500	81	36	1601	285	45
15h58	426	70	35	1313	234	44
17h07	299	51	36	1600	284	44

24 mars 1994	C_{HCOOH} (pptv)	ΔC_{HCOOH} (pptv)	ld_{HCOOH} (pptv)	$C_{CH3COOH}$ (pptv)	$\Delta C_{CH3COOH}$ (pptv)	$ld_{CH3COOH}$ (pptv)
6h30	449	73	41	756	136	51
7h41	501	81	34	984	176	42
8h52	519	84	35	865	155	43
10h03	635	102	33	836	150	40
11h16	818	131	35	1185	211	44
12h40	851	136	35	964	172	44
13h50	757	121	34	975	174	42
15h01	872	139	34	1094	195	42
16h11	729	117	34	986	176	43
17h23	623	100	35	902	161	43

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adewuyi Y.G., Cho S.-Y., Tsay R.-P. and Carmichael G.R., 1984
Importance of formaldehyde in cloud chemistry.
Atmospheric Environment, 18, 2413-2420.

Andreae M.O., Talbot R.W. and Li S-M., 1987
Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid.
Journal of Geophysical Research, 92(D6), 6635-6641.

Andreae M.O., Talbot R.W., Andreae T.W. and Harriss R.C., 1988
Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1- Dry season.
Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1616-1624.

Andreae M.O., Browell E.V., Garstang M., Gregory G.L., Harriss R.C., Hill G.F., Jacob D.J., Pereira M.C., Sachse G.W., Setzer A.W., Silva Dias P.L., Talbot R.W., Torres A.L., and Wofsy S.C., 1988
Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia.
Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1509-1527.

Atkinson R., and Lloyd A.C., 1984
Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 315-444.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Jr., Kerr J.A., and Troe J., 1989
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 881-1097.

Atkinson R., 1990
Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review
Atmospheric Environment, 24A(1), 1-41.

Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J. and Shorees B., 1992
Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O_3 with a series of terpenes.
Journal of Geophysical Research, 97(D5), 6065-6073.

Atkinson R. and Aschmann S.M., 1993
OH radical production from the gas phase reactions of O_3 with a series of alkenes under atmospheric conditions.
Environ. Sci. Technol., 27, 7, 1357-1363.

Barrie L.A., 1991
Snow formation and processes in the atmosphere that influence its composition.
NATO ASI Seasonal snowpacks, 1-20, ed Davies T.D. et al, Springer-Verlag, Berlin.

Barrie L.A., 1992
Scavenging ratios: black magic or a useful scientific tool.
Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, vol. 3, Proceedings of the fifth international conference, Schwartz S.E. and Slinn W.G.N. (eds), Richland, Washington, 15-19 July 1991, Hemisphere Publishing Company, Washington D.C., 403-417.

Borys R.D., Hindman E.E. and Demott P.J., 1988
The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow formation and growth.
Journal of Atmospheric Chemistry, 7, 213-239.

Borys R.D., Del Vecchio D., Jaffrezo J.L., Dibb J.E. and Mitchell D.L., 1992
Field observation, measurements and preliminary results from a study of wet deposition processes influencing snow and ice chemistry at Summit, Greenland.
In: Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchanges, Schwartz and Slinn eds., Hemisphere Pub. Washington DC, 1705-1718, 1992.

Borys R.D., Del Vecchio D., Jaffrezo J-L., Davidson C.I. and Mitchell D.L., 1993
Assessment of ice particle growth processes at Dye-3, Greenland.
Atmospheric Environment, 27A(17/18), 2815-2822.

Brantner B., Fierlinger H., Berner A., Puxbaum H., 1994
Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (Austrian Alps).
Water, Air and Soil Pollution, 74, 1-24.

Brimblecombe P. and Clegg S.L., 1988
The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol.
Journal of Atmospheric Chemistry, 7, 1-18.

Buat-Ménard P., Morelli J. and Chesselet R., 1974
Water-soluble elements in atmospheric particulate matter over tropical and equatorial atlantic.
Journal de Recherches Atmosphérique, 8, 661-673.

Capel P.D., Leuenberger C. and Giger W., 1991
Hydrophobic organic chemicals in urban fog.
Atmospheric Environment, 25A(7), 1335-1346.

CETAMA, 1989
Statistiques appliquées à l'exploitation des mesures, Masson (ed), Paris.

Chameides W.L. and Davis D.D., 1983
Aqueous-phase source of formic acid in clouds.
Nature, 304, 427-429.

Chameides W.L., 1984
The photochemistry of a remote marine stratiform cloud.
Journal of Geophysical Research, 89(X), 4739-4755.

Chang D.P.Y. and Hill R.C., 1980
Retardation of aqueous droplet evaporation by air pollutants.
Atmospheric Environment, 14, 803-807.

Chao J. et Zwolinski B.J., 1978
Ideal gas thermodynamic properties of methanoic and ethanoic acids.
J. Phys. Chem. Ref. Data 7, 363-377.

Charlson R.J. and Rodhe H., 1982
Factors controlling the acidity of natural rainwater.
Nature, 295, 683-685.

Cofer W.R., Collins V.G. and Talbot R.W., 1985
Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases.
Environ. Sci. Technol., 19(6), 557-560.

Cofer W.R. and Edahl R.A., 1986
A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde.
Atmospheric Environment, 20(5), 979-984.

Collett J., Jr, Daube B.,Jr, Munger W. and Hoffmann M.R., 1989
Cloudwater chemistry in sequoia national park.
Atmospheric Environment, 23(5), 999-1007.

Collett J.L., Prévôt A.S.H., Staehelin J. and Waldvogel A., 1991
Physical factors influencing winter precipitation chemistry.
Environ. Sci. Technol., 25(4), 782-788.

Dagaut P., Wallington T.J., Liu R., and Kurylo M.J., 1988
The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of carboxylic acids over the temperature range 240-440 K.
International Journal of Chemical Kinetics, 20, 331-338.

Dawson G.A., Farmer J.C. and Moyers J.L., 1980
Formic and acetic acids in the atmosphere of the southwest U.S.A..
Geophysical Research Letters, 7(9), 725-728.

Dibb J.E., Talbot R.W. and Bergin M.H., 1994
Soluble acidic species in air and snow at Summit, Greenland.
Geophysical Research Letters, 21(15), 1627-1630.

Dominé F., Thibert E., Van Landeghem F., Silvente E. and Wagnon P., 1994
Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results.
Geophysical Research Letters, 21(7), 601-604.

Dominé F., Thibert E., Silvente E., Legrand M. and Jaffrezo J-L., soumis
Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses.
Journal of Atmospheric Chemistry.

Dominé F. and Thibert E., soumis
Relationship between atmospheric composition and snow composition for HCl and HNO_3.
International Union of Geodesy and Geophysics XXI Assembly, IAHS Symposium:"Biogeochemistry of seasonally snow-covered catchments", Boulder, USA.

Duce R.A., Mohnen V.A., Zimmerman P.R., Grosjean D., Cautreels W., Chatfield R., Jaenicke R., Ogren J.A., Pellizzari E.D. and Wallace G.T., 1983
Organic material in the global troposphere.
Rev. Geophys. Space Phys., 21, 921-952.

Duncan C.L., 1992
Chemistry of rime and snow collected at a site in the central Washington Cascades.
Environ. Sci. Technol., 26(1), 61-66.

Enders G., Dlugi R., Steinbrecher R., Clement B., Daiber R., Eijk J.V., Gäb S., Haziza M., Helas G., Herrmann U., Kessel M., Kesselmeier J, Kotzias D., Kourtidis K., Kurth H.-H., McMillen R.T., Roider G., Schürmann W., Teichmann U. and Torres L., 1992
Biosphere/Atmosphere interactions: Integrated research in a european coniferous forest ecosystem.
Atmospheric Environment, 26A(1), 171-189.

Facchini M.C., Fuzzi S., Lind J.A., Fierlinger-Oberlinninger H., Kalina M., Puxbaum H.,Winiwarter W., Arends B.G., Wobrock W., Jaeschke W., Berner A. and Kruisz C., 1992
Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog.
Tellus, 44B, 533-544.

Farmer J.C. and Dawson G.A., 1982
Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases.
Journal of Geophysical Research, 87(C11), 8931-8942.

Feniet C., 1990
L'acide méthanesulfonique dans la précipitation antarctique, implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes.
Thèse de Doctorat de l'Université Grenoble I, publication n°657 du LGGE, 260 pp.

Ferm M., 1986
A Na_2CO_3 coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere.
Atmospheric Environment, 20(6), 1193-1201.

Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. and Miller J.M., 1982
The composition of precipitation in remote areas of the world.
Journal of Geophysical Research, 87(11), 8771-8786.

Gill P.S., Graedel T.E. and Weschler C.J., 1983
Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snowflakes.
Review Geophys. Space Phys., 21, 903-920.

Gormley P.G. and Kennedy M., 1949
Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube.
Proceedings of the Royal Irish Academy, 52A, 163-169.

Graedel T.E., Hawkins D.T. and Claxton L.D., 1986
Atmospheric chemical compounds: sources, occurences, and bioassay.
Academic, Orlando, Fla.

Graedel T.E. and Eisner T., 1988
Atmospheric formic acid from formicine ants: a preliminary assessment.
Tellus, 40B, 335-339.

Grosjean D., 1989
Organic acids in southern california air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes.
Environ. Sci. Technol., 23(12), 1506-1514.

Grosjean D., 1990
Environ. Sci. Technol., 24, 1428-1432.

Grosjean D., 1990
Formic acid and acetic acid measurements during the southern california air quality study.
Atmospheric Environment, 24A(10), 2699-2702.

Grosjean D., 1992
Formic acid and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern california locations.
Atmospheric Environment, 26A(18), 3279-3286.

Grosjean D., Grosjean E., and Williams II E.L., 1994
Atmospheric chemistry of olefins: a product study of the ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH.
Environ. Sci. Technol., 28(1), 186-196.

Hanst P.L., Woon Wong N. and Bragin J., 1982
A long-path infra-red study of Los Angeles smog.
Atmospheric Environment, 16(5), 969-981.

Hartmann W.R., Andreae M.O., and Helas G., 1989
Measurements of organic acids over central Germany.
Atmospheric Environment, 23(7), 1531-1533.

Hartmann W.R., Santana M., Hermoso M., Andreae M.O., and Sanhueza E., 1991
Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana shield, Venezuela.
Journal of atmospheric chemistry, 13, 63-72.

Hatakeyama S., Bandow H., Okuda M., and Akimoto H., 1981
Reactions of CH_2OO and $CH_2(^1A_1)$ with H_2O in the gas phase.
Journal of Physical Chemistry, 85, 2249-2254.

Haynes D.R., Tro N.J. and George S.M., 1992
Condensation and evaporation of H_2O on ice surfaces.
Journal of Physical Chemistry, 96, 8502-8509.

Helas G., Andreae M.O. and Hartmann W.R., 1992
Behavior of atmospheric formic and acetic acid in the presence of hydrometeors.
Journal of atmospheric chemistry, 15, 101-115.

Herlihy L.J., Galloway J.N. and Mills A.L., 1987
Bacterial utilization of formic and acetic acid in rainwater.
Atmospheric Environment, 21(11), 2397-2402.

Hewitt A.D. and Cragin J.H., 1991
Contamination of aqueous samples with formate and acetate from ambient air.
Atmospheric Environment, 25A(2), 453-457.

Hodge S.M., Wright D.L., Bradley J.A., Jacobel R.W., Skou N. and Vaughn B., 1990
Determination of the surface and bed topography in central Greenland.
Journal of Glaciology, 36, 17-30.

Iribarne J.V. and Pyshnov T., 1990
The effect of freezing on the composition of supercooled droplets-I. Retention of HCl, HNO_3, NH_3 and H_2O_2.
Atmospheric Environment, 24A(2), 383-387.

Jacob D.J., 1986
Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate.
Journal of Geophysical Research, 91(D9), 9807-9826.

Jacob D.J. and Wofsy S.C., 1988
Photochemical production of carboxylic acids in a remote continental atmosphere.
Acid Deposition at High Elevation Sites, Unsworth M.H. and Fowler D. (ed.), Kluwer Academic Publishers, 73-92.

Jacob D.J. and Wofsy S.C., 1988
Photochemistry of biogenic emissions over the amazon forest.
Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1477-1486.

Jacob D.J., Wofsy S.C., Bakwin P.S., Fan S.M., Harriss R.C., Talbot R.W., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Browell E.V., Gregory G.L., Sachse G.W., Shipham M.C., Blake D.R. and Fitzjarrald D.R., 1992
Summertime photochemistry of the troposphere at high northern latitudes.
Journal of Geophysical Research, 97(D15), 16421-16431.

Jaffrezo J-L., Dibb J.E. and Davidson C.I., 1991
GISP2 studies of the atmosphere and surface snow at Summit (Greenland).
EOS, Trans. Ame. Geophys. Union, 72, 250-251.

Jaffrezo J-L., Masclet P., Clain M.P., Wortham H., Beyne S. and Cachier H., 1993
Transfer function of polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere to the polar ice - I. Determination of atmospheric concentrations at Dye 3, Greenland.
Atmospheric Environment, 27A(17/18), 2781-2786.

Jayne J.T., Duan S.X., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S. and Kolb C.E., 1991
Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces.
Journal of Physical Chemistry, 95, 6329-6336.

Kalina M.F. and Puxbaum H., 1994
A study of the influence of riming of ice crystals on snow chemistry during different seasons in precipitating continental clouds.
Atmospheric Environment, 28(20), 3311-3328.

Kasper Anne, 1994
Saisonale trends atmosphärischer spurenstoffe sowie deren auswaschverhalten an der hintergrundmeßstelle hoher Sonnblick.
Technischen Universität Wien, Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 142pp.

Kawamura K., Ng L.L. and Kaplan I.R., 1985
Determination of organic acids (C1- C10) in the atmosphere, motor exhausts and engine oils.
Environ. Sci. Technol., 19(11), 1082-1086.

Keene W.C., Galloway J.N. and Holden J.D., 1983
Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world.
Journal of Geophysical Research, 88(C9), 5122-5130.

Keene W.C. and Galloway J.N., 1986
Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere.
Journal of Geophysical Research, 91(D13), 14466-14474.

Keene W.C. and Galloway J.N., 1988
The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding.
Tellus, 40B, 322-334.

Keene W.C., Talbot R.W., Andreae M.O., Beecher K., Berresheim H., Castro M., Farmer J.C., Galloway J.N., Hoffmann M.R., Li S.M., Maben J.R., Munger J.W., Norton R.B., Pszenny A.A.P., Puxbaum H., Westberg H. and Winiwarter W., 1989
An intercomparison of measurement systems for vapor and particulate phase concentrations of formic and acetic acids.
Journal of Geophysical Research, 94(D5), 6457-6471.

Khwaja H.A., 1995
Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site.
Atmospheric Environment, 29(1), 127-139.

Klemm O. and Talbot R.W., 1991
A sensitive method for measuring atmospheric concentrations of sulfur dioxide.
Journal of Atmospheric Chemistry, 13, 325-342.

Klemm O., Talbot R.W., Fitzgerald D.R., Klemm K.I. and Lefer B.L., 1994
Low to middle tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases in the summertime Canadian taiga.
Journal of Geophysical Research, 99(D1), 1687-1698.

Kruisz C., Berner A. and Brantner B., 1993
A cloudwater sampler for high windspeeds.
The proceedings of EUROTRAC symposium 92, Garmisch Partenkirchen, ed. by Borell P.M., Borell P., Cvitas T. and Seiler W., SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands, 523-525.

Lacaux J.P., Loemba-Ndembi J., Lefeivre B., Cros B. and Delmas R., 1992
Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the african equatorial forest.
Atmospheric Environment, 26A(4), 541-551.

Lefer B.L., Talbot R.W., Harriss R.C., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Olson J.O., Sachse G.W., Collins J., Shipham M.A., Blake D.R., Klemm K.I., Klemm O., Gorzelska K. and Barrick J., 1994
Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada.
Journal of Geophysical Research, 99(D1), 1721-1737.

Legrand M., De Angelis M. and Delmas R.J., 1984
Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice.
Analytica Chimica Acta, 156, 181-192.

Legrand M., De Angelis M., Staffelbach T., Neftel A. and Stauffer B., 1992
Large perturbations of ammonium and organic acids content in the summit-greenland ice core. Fingerprint from forest fires?
Geophysical Research Letters, 19(5), 473-475.

Legrand M., De Angelis M. and Maupetit F., 1993
Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography.
Journal of chromatography, 640, 251-258.

Legrand M. and De Angelis M., sous presse
Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation.
Journal of Geophysical Research.

Lelieveld J. and Crutzen P.J., 1991
The role of clouds in tropospheric photochemistry.
Journal of Atmospheric Chemistry, 12, 229-267.

Lliboutry L., 1964
Traité de glaciologie, tome 1: Glace-Neige-Hydrologie nivale, ed Masson.

Ludwig J. and Klemm O., 1988
Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material.
Tellus, 40B, 340-347.

Lugg G.A., 1968
Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air.
Anal. Chem., 40, 1072-1077.

Lurmann F.W., Lloyd A.C., and Atkinson R., 1986
A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling.
Journal of Geophysical Research, 91, 10905-10936.

MacKenzie L.M., Wei Min Hao, Richards G.N. and Ward D.E., 1994
Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood.
Atmospheric Environment, 28(20), 3285-3292.

Madronich S. and Calvert J.G., 1990
Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere.
Journal of Geophysical Research, 95(D5), 5697-5715.

Madronich S., Chatfield R.B., Calvert J.G., Moortgat G.K., Veyret B. and Lesclaux R., 1990
A photochemical origin of acetic acid in the troposphere.
Geophysical Research Letters, 17(12), 2361-2364.

Marti J. and Mauersberger K., 1993
A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250K.
Geophysical Research Letters, 20(5), 363-366.

Martinez R.I. and Herron J.T., 1987
Journal of Physical Chemistry, 91, 946-953.

Martinez R.I. and Herron J.T., 1988
Journal of Physical Chemistry, 92, 4644-4648.

Merle d'Aubigné T., 1994
Mise au point de la mesure du SO_2 atmosphérique par chambre à nébulisation. Exemples d'applications.
D.E.A. de Mécanique des Milieux Géophysiques et Environnement, Université Joseph Fourier de Grenoble I, 38p.

Mitchell D.L. and Lamb D., 1989
Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms.
Journal of Geophysical Research, 94(D12), 14831-14840.

Munger J.W., Collett J.,Jr., Daube B.C., Jr.and Hoffmann M.R., 1989
Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs.
Tellus, 41B, 230-242.

Niki H., Maker P.D., Savage C.M., Breitenbach L.P. and Hurley M.D., 1987
FTIR spectroscopic study of the mecanism of the gas phase reaction between ozone and tetramethylene.
Journal of Physical Chemistry, 91, 941-946.

Noone K.J., Charlson R.J., Covert D.S., Ogren J.A. and Heintzenberg J., 1988
Cloud droplets: Solute concentration is size dependent.
Journal of Geophysical Research, 93(D8), 9477-9482.

Norton R.B., 1992
Measurements of gas formic and acetic at the Mauna Loa, observatory, Hawaï during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment 1988.
Journal of Geophysical Research, 97(D10), 10389-10393.

Pandis S.N. and Seinfeld J.H., 1991
Should bulk cloudwater or fogwater samples obey Henry's law?
Journal of Geophysical Research, 96(D6), 10791-10798.

Perdue E.M. and Beck K.C., 1988
Chemical consequences of mixing atmospheric droplets of varied pH.
Journal of Geophysical Research, 93(D1), 691-698.

Pitts-Finlayson B.J. and Pitts J.N., Jr, 1986
Atmospheric chemistry - Fundamentals and experimental techniques.
ed. by John Wiley and sons, Wiley Interscience Publication.

Possanzini M., Febo A. and Liberti A., 1983
New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants.
Atmospheric Environment, 17(12), 2605-2610.

Pruppacher H.R. and Klett, 1980
Microphysics of clouds and precipitation, D. Reidel publishing company, Dordrecht, 714 pp.

Putnins P., 1970
The climate of Greenland.
Climates of polar region, World survey climatology, volume 14, Orvig S. (ed.), Elsevier Publishing Company, pp 3-128.

Puxbaum H., Rosenberg C., Georgi M., Lanzerstorfer C., Ober E. and Winiwarter W., 1988
Atmospheric concentrations of formic acid and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria.
Atmospheric Environment, 22, 2841-2850.

Raatz W.E., 1991
The climatology and the meteorology of Arctic air pollution.
Pollution of the Arctic Atmosphere, W.T. Sturges (ed.), Elsevier Applied Science, pp 13-42.

Rosenberg C., Winiwarter W., Gregori M., Pech G., Casensky V. and Puxbaum H.,1988
Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_3, particulate SO_4^{2-}, NO_3^- and Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system.
Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 1-7.

Rozycki H. and Stzelczyk E., 1986
Organic acids production by streptomyces spp. isolated from soil, rhizosphere and mycrorhizosphere of pine (pinus sylvestris L.).
Plant. Soil, 96, 337-345.

Saigne C., Kirchner S. and Legrand M.R., 1987
Ion chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulfonate at very low levels in Antarctic ice.
Analytica Chimica Acta, 203, 11-21.

Sanhueza E. and Andreae M.O., 1991
Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils.
Geophysical Research Letters, 18(9), 1707-1710.

Sanhueza E., Arias M.C., Donoso L., Graterol N., Hermoso M., Marti I., Romero J., Rondon A. and Santana M., 1992
Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region.
Tellus, 44B, 54-62.

Schultz Tokos J.J., 1989
Formic and acetic acids in the boundary layer over the north atlantic ocean.
A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in oceanography. University of Rhode Island, 179 pp.

Schultz Tokos J.J., Tanaka S., Morikami T., Shigetani H. and Hashimoto Y., 1992
Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan.
Journal of Atmospheric Chemistry, 14, 85-94.

Schwartz S.E., 1984
Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid water clouds, In SO_2; NO and NO_2 oxidation mechanisms: atmospheric considerations, ed J.G. Calvert, Butterworth Boston, 173-208.

Schwartz S.E., 1986
Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds.
Chemistry of multiphase atmospheric systems. NATO ASI Series, Vol G6, Jaeschke W. (ed), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 415-471.

Servant J., Kouadio G., Cros B., and Delmas R., 1991
Carboxylic monoacids in the air of Mayombe forest (Congo): role of the forest as a source or sink.
Journal of Atmospheric Chemistry, 12, 367-380.

Sigg A., Staffelbach T. and Neftel A., 1992
Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H_2O_2 records in ice cores.
Journal of Atmospheric Chemistry, 14, 223-232.

Silvente E., 1993
Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires.
Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, publication n° 770 du LGGE, 157 pp.

Silvente E. and Legrand M., sous presse
A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland.
Ice core studies of global biogeochemical cycles. NATO ARW, Annecy, March 1993, ed Delmas R.J., Springer-Verlag, Berlin.

Singh H.B., O'Hara D., Herlth D., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Gregory G.L., Sachse G.W., Blake D.R., Crutzen P.J. and Kanakidou M.A., 1992
Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes: possible sources and sinks.
Journal of Geophysical Research, 97(D15), 16511-16522.

Stocks B.J., 1991
The extent and impact of forest fires in Northern circumpolar countries.
Global Biomass Burning: Atmospheric and biospheric implications", ed by J.S. Levine, MIT press, Cambridge, Mass.

Stockwell W.R. and Calvert J.G., 1983
The mechanism of NO_3 and HONO formation in the night-time chemistry of the urban atmosphere.
Journal of Geophysical Research, 88, 6673-6682.

Su F., Calvert J.G. and Shaw J.H., 1979
Mechanism of the photooxidation of gaseous formaldehyde.
Journal of Physical Chemistry, 83, 3185-3191.

Talbot R.W., Beecher K.M., Harriss R.C., and Cofer W.R., 1988
Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site.
Journal of Geophysical Research, 93(D2), 1638-1652.

Talbot R.W., Vijgen A.S. and Harriss R.C., 1990
Problem and prospects for nylon and mist chamber technique.
Journal of Geophysical Research, 97(D6), 7553-7561.

Talbot R.W., Andreae M.O., Berresheim H., Jacob D.J., and Beecher K.M., 1990
Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia.
2- Wet season.
Journal of Geophysical Research, 95(D10), 16799-16811.

Talbot R.W., Vijgen A.S. and Harriss R.C., 1992
Soluble species in the arctic summer troposphere: Acidic gases, aerosols, and precipitation.
Journal of Geophysical Research, 97(D15), 16531-16543.

Triplet J.P. et Roche G., 1986
Météorologie générale, édité par l'école nationale de la météorologie.

Vali G., 1985
Atmospheric ice nucleation - A review.
Journal de Recherches Atmosphérique, 19(2-3), 105-115.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., and Schumm R.H.,1965
Selected values of chemical thermodynamic properties.
NBS Tech. Note 270-3.

Warneck P., 1986
The equilibrium distribution of atmospheric gases between the two phases of liquid water clouds.
Chemistry of multiphase atmospheric systems. NATO ASI Series, Vol G6, Jaeschke W. (ed), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 473-499.

Weathers K.C., Likens G.E., Bormann F.H., Bicknell S.H., Bormann B.T., Daube B.C., Jr., Eaton J.S., Galloway J.N., Keene W.C., Kimball K.D., McDowell W.H., Siccama T.G., Smiley D., and Tarrant R.A., 1988
Cloudwater chemistry from ten sites in North America.
Environ. Sci. Technol., 22(9), 1018-1026.

Whitlow S., Mayewski P.A. and Dibb J.E., 1992
A comparaison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the south pole and summit, Greenland.
Atmospheric Environment, 26A(11), 2045-2054.

Winiwarter W., Puxbaum H., Fuzzi S., Facchini M.C., Orsi G., Beltz N., Enderle K., and Jaeschke W., 1988
Organic acid gas and liquid measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog.
Tellus,40, 348-357.

Winiwarter W., 1989
A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders.
Atmospheric Environment, 23(9), 1997-2002.

Winiwarter W., Vitovec W. and Puxbaum H., 1990
Organic acids and other trace compounds at a high elevation site in the Austrian Alps.
Papier présenté au 7ème International Symposium of the Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution, Chamrousse, France, 5-11 Septembre 1990.

Winiwarter W., Brantner B. and Puxbaum H., 1992
Comment on "Should bulk cloudwater or fogwater samples obey Henry's law?" by S. N. Pandis and J. H. Seinfeld.
Journal of Geophysical Research, 97(D5), 6075-6078.

Wofsy S.C., Sachse G.W., Gregory G.L., Blake D.R., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Barrick J.A., Harriss R.C., Talbot R.W., Shipman M.A., Browell E.V., Jacob D.J. and Logan J.A., 1992
Atmospheric chemistry in the arctic and sub-arctic: influence of natural fires, industrial emissions and stratospheric inputs.
Journal of Geophysical Research, 97(D15), 16731-16746.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I: SOURCES ET PUITS TROPOSPHERIQUES DE HCOOH ET CH_3COOH. 4

1- Introduction. 5

2- Les sources. 5

2.1- Les émissions primaires d'origine naturelle. 6

2.2- Les sources primaires d'origine anthropique. 6

2.3- Les productions secondaires des acides organiques. 6

2.3.1- Les réactions en phase gazeuse. 6

2.3.1.1- Oxydation des alcènes via l'ozone. 7

2.3.1.2- Les réactions des radicaux peroxyles. 7

2.3.1.3- Oxydation du formaldéhyde par le radical hydroperoxyle. 10

2.3.2- Les réactions en phase aqueuse. 11

3- Les puits. 14

4- Conclusion. 14

CHAPITRE II: SITES DE PRELEVEMENTS. 16

1- Les Alpes autrichiennes: l'observatoire de Sönnblick. 17

2- Le Groenland: Summit. 17

3- La région grenobloise: Saint Martin d'Hères. 19

CHAPITRE III: TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES. 21

1- Introduction. 22

2- Les problèmes de contaminations. 23

2.1- Contamination par les gaz ambiants. 23

2.2- Contamination par les matériaux. 24

3- Technique analytique: La chromatographie ionique. 25

4- Prélèvements atmosphériques. 27

4.1- Choix des méthodes de prélèvements de HCOOH et CH_3COOH gazeux. 27

4.2- Prélèvement des acides organiques par tubes dénudeurs. 28

4.2.1- Principe et calcul de l'efficacité théorique. 28

4.2.2- Choix de l'enduit absorbant. 30

4.2.3- Préparation des tubes dénudeurs. 31

4.2.4- Extraction des tubes dénudeurs. 32

4.2.5- Analyse des tubes dénudeurs. 32

4.2.6- Maitrise des problèmes de contaminations. 35
4.3- Prélèvement de composés gazeux à l'aide d'une chambre à brouillard. 36
4.3.1- Principe. 36
4.3.2- Déroulement d'un prélèvement et description du montage. 38
4.3.3- Stockage des échantillons. 39
4.3.4- Analyse. 43
4.3.5- Maitrise des problèmes de contaminations. 45
4.4- Etalonnage absolu et efficacité de collecte des deux méthodes. 48
4.4.1- Définitions des efficacités absolue et relative. 48
4.4.2- Principe de fabrication d'un gaz standard à l'aide de tube à perméation. 49
4.4.3- Description des dispositifs expérimentaux. 52
4.4.4- Incertitudes sur les mesures. 53
4.4.5- Résultats. 54
5- Prélèvements de neige fraîche. 56
5.1- Stockage des échantillons. 57
5.2- Analyse. 57
6- Conclusion. 60

CHAPITRE IV: PERFORMANCES DE LA CHAMBRE À BROUILLARD DANS CHACUN DES SITES D'ÉTUDE. 61
1- Comparaison des données dénudeurs et des données chambre à brouillard pour HCOOH et HNO_3 à Sönnblick. 62
1.1- Présentation de la technique expérimentale de l'équipe autrichienne: les tubes dénudeurs. 62
1.2- Notre technique: la chambre à nébulisation. 63
1.3- Sensibilités des méthodes obtenues durant cette campagne. 64
1.4- Incertitudes sur les mesures. 66
1.5- Résultats de l'intercomparaison. 67
1.6- Conclusion. 69
2- Sensibilité de la méthode et incertitudes des mesures obtenues au Groenland et en région Grenobloise. 70
2.1- Résultats du Groenland. 70
2.2- Résultats de la région grenobloise. 72
3- Conclusion. 72

CHAPITRE V: INCORPORATION D'HCOOH ET HNO_3 DANS LES GOUTTELETTES D'EAU DES NUAGES DE SÖNNBLICK: VALIDITÉ DE LA LOI DE HENRY? 73
1- Introduction. 74

2- Méthode de collecte des brouillards. 75
3- Présentation des résultats expérimentaux. 76
3.1- Discussion des résultats de formiate obtenus dans les échantillons d'eau nuageuse. 76
3.2- Discussion des teneurs en nitrate obtenus dans l'eau nuageuse. 83
4- Examen des résultats par rapport à la loi de Henry. 86
4.1- Rappels sur la loi de Henry appliquée aux calculs des équilibres gaz/liquide dans un système nuageux. 86
4.2- Etude du couple $HCOOH_{(g)}/HCOOH_{(aq)}$ dans le système nuageux de Sönnblick. 87
4.2.1- Les échantillons liquides (T>0°C): Déviation à la loi de Henry négative (R_{for}<1). 89
4.2.2- Les échantillons solides (T<0°C): Déviation à la loi de Henry positive (R_{for}>1). 92
4.3- Comportement des résultats d'$[NO_3^-]_T$ vis à vis de la loi de Henry. 93
4.3.1- Les échantillons liquides: R_{HNO3}<1. 95
4.3.2- Les échantillons solides: R_{HNO3}>1. 95
5- Conclusion. 96

CHAPITRE VI: ÉTUDE DES COMPOSÉS GAZEUX HCOOH, CH_3COOH, HCl ET HNO_3 DANS LA TROPOSPHERE DE SUMMIT (CENTRE DU GROENLAND) - REFLEXION SUR LES MÉCANISMES D'INCORPORATION DE CES GAZ DANS LA PRÉCIPITATION SOLIDE. 97
1- Introduction. 98
2- Budgets de HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans les régions des hautes latitudes Nord. 99
2.1- Cycles biogéochimiques des acides formique et acétique aux hautes latitudes Nord. 99
2.2- Cycle biogéochimique du chlore aux hautes latitudes Nord. 100
2.3- Cycle biogéochimique du nitrate aux hautes latitudes Nord. 100
3- Étude des espèces gazeuses HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans la troposphère de Summit (Groenland). 101
4- Réflexion sur les mécanismes d'incorporation des composés gazeux HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl dans les cristaux de neige de Summit. 105
4.1- Présentation des résultats. 105
4.2- Modes d'incorporation des gaz dans la précipitation solide. 106
4.2.1- Le lessivage par nucléation. 106
4.2.2- Formation, croissance et chute du cristal de neige. 106
4.3- Rôle du givrage des cristaux et de la co-condensation avec la vapeur d'eau dans les mécanismes d'incorporation d'HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3 dans la précipitation solide. 107

4.3.1- Incorporation des gaz dans la neige fraiche: Phénomène à l'équilibre thermodynamique? 107

4.3.2- Incorporation des gaz acides par un processus de "riming". 110

4.3.3- Incorporation des gaz acides selon un processus de co-condensation avec la vapeur d'eau. 113

4.3.4- Conclusion sur l'importance relative des mécanismes par givrage des cristaux et co-condensation avec l'eau, lors de l'incorporation d'un gaz dans la précipitation solide. 114

5- Conclusion et perspective. 115

CONCLUSIONS 117

ANNEXES 120

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 148

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

1.1 Schéma général simplifié des mécanismes de réaction ozone/alcènes. 8

CHAPITRE II

2.1 Carte de l'Autriche. 18

2.2 Carte de la région de Sönnblick. 18

2.3 Carte du Groenland. 20

2.4 Carte de la région de Summit. 20

CHAPITRE III

3.1 Evolution en fonction du temps des concentrations en $HCOO^-$, CH_3COO^- et NO_2^- de piluliers remplis d'eau ulta-pure en échange (.) ou non (x) avec l'atmosphère d'une salle sans poussières dans une hotte à flux laminaire. 24

3.2 Principe d'analyse des espèces anioniques par chromatographie ionique. 26

3.3 Géométrie des tubes dénudeurs utilisés dans ce travail. 30

3.4 Système de séchage des tubes dénudeurs. 32

3.5 Chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS4A. 34

3.6 Chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS4A dans une matrice de carbonate. 34

3.7 Comparaison des surfaces calculées par un intégrateur pour un même étalon dans une matrice de carbonate et dans l'eau. 34

3.8 Schéma d'une chambre à brouillard. 37

3.9 Ligne de prélèvement des chambres à brouillard. 38

3.10 Tests de stabilité au cours du temps de la concentration en ion formiate en fonction du mode de conditionnement de l'échantillon. 41

3.11 Tests de stabilité au cours du temps de la concentration en ion acétate en fonction du mode de conditionnement de l'échantillon. 42

3.12 Chromatogramme obtenu avec une colonne AS5. 44

3.13 Chromatogramme obtenu avec une colonne AS4A. 45

3.14 Tube à perméation. 50

3.15 Schéma de la circulation gazeuse dans le calibrateur. 51

3.16 Dispositif expérimental pour la calibration des dénudeurs. 52

3.17 Connexion entre deux tubes dénudeurs. 52

3.18 Dispositif expérimental pour la calibration des chambres à brouillard. 53

3.19 Comparaison des concentrations en formiate, entre des échantillons de neige fraîche stockés avec du chloroforme à température ambiante, et des échantillons prélevés en deux endroits différents et conservés au froid. 58

3.20 Exemple de chromatogramme obtenu avec une colonne CS10. 59

CHAPITRE IV

4.1 Quantités de formiate récoltées dans les blancs effectués à Sönnblick, en fonction de la date de prélèvement. 65

4.2 Quantités de nitrate récoltées dans les blancs effectués à Sönnblick, en fonction de la date de prélèvement. 65

4.3 Comparaison entre les teneurs en HNO_3 mesurées à Sönnblick sur les tubes dénudeurs (par les Autrichiens) et dans la chambre à brouillard (ce travail). 67

4.4 Comparaison entre les teneurs en HCOOH mesurées à Sönnblick sur les tubes dénudeurs (par les Autrichiens) et dans la chambre à brouillard (ce travail). 68

CHAPITRE V

5.1 Lessivage des impuretés lors de la formation et de la sédimentation des cristaux de glace. 75

5.2 Coupe du dispositif de prélèvement des gouttelettes d'eau des nuages. 76

5.3 a- Concentrations en acide formique dans la phase gazeuse, b- Moyennes sur la durée du prélèvement de la teneur en eau du nuage, c- pH de la solution d'eau récoltée. 77

5.4 a- Moyenne de la température de l'air durant chaque prélèvement, b- concentration en formiate dans l'eau récoltée, $[HCOOH]_T$ en fonction de T. 78

5.5 Température de l'air (a) et $[HCOOH]_T$ (b) en fonction du pH de l'échantillon. 80

5.6 Comportement type des masses d'air chaud et froid durant l'avancée d'un front froid. 82

5.7 (a) Concentration en acide nitrique dans la phase gazeuse, $[NO_3^-]_T$ en fonction de la température de l'air (b) et en fonction du pH (c). 85

5.8 $[HCOOH]_T$ (a), $[HCOOH]_{calc}$ (b) et écart à la loi de Henry R_{for} (c) pour chacun des prélèvements. 88

5.9 Fraction ε d'$HCOOH_g$ incorporée en phase aqueuse (a), $[HCOOH]_{calc}$ (b) et écart à la loi de Henry R_{for} (c) en fonction du pH des échantillons. 91

5.10 $[NO_3^-]_T$ (a), $[NO_3^-]_{calc}$ (b) et R_{HNO3} (c) pour chacun des prélèvements. 94

CHAPITREVI

6.1 Variations des teneurs atmosphériques en HCOOH, CH_3COOH, HCl et HNO_3 pendant la campagne d'été 1993 à GRIP. 101

6.2 Variations du rapport formique/acétique durant la campagne d'été 1993 à GRIP. 104

6.3 Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant tour à tour un mode d'incorporation des gaz par co-condensation avec l'eau à partir de la phase gazeuse, puis par givrage des cristaux et enfin pour HCl et HNO3 l'équilibre thermodynamique. 109

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE III

3.1 Systèmes de collecte des acides organiques intercomparés et techniques analytiques employées. 28

3.2 B_n et β_n pour des valeurs de k données. 30

3.3 Conditions d'analyse de l'extrait des tubes dénudeurs sur le chromatographe DIONEX 2010i. 33

3.4 Paramètres d'étalonnage lors de l'analyse des tubes dénudeurs. 35

3.5 Tests de propreté en formiate des tubes dénudeurs en fonction du système de séchage utilisé au cours de leur préparation. 35

3.6 Tests de propreté en acétate des tubes dénudeurs en fonction du système de séchage utilisé au cours de leur préparation. 35

3.7 Modèles de chromatographe ayant servi au analyse en fonction du type d'échantillon. 43

3.8 Conditions d'analyse des échantillons obtenus avec la chambre à brouillard. 43

3.9 Paramètres d'étalonnage pour les anions. 44

3.10 Tests de propreté en formiate de la ligne de prélèvement par chambres à nébuliser. 46

3.11 Tests de propreté en acétate de la ligne de prélèvement par chambres à nébuliser. 46

3.12 Tests de propreté en formiate de la ligne de prélèvement par chambres à brouillard après une période d'inutilisation de celles-ci. 47

3.13 Tests de propreté en acétate de la ligne de prélèvement par chambres à brouillard après une période d'inutilisation de celles-ci. 47

3.14 Tests d'adsorption des acides formique et acétique à la surface d'un tube Téflon, dans une atmosphère à -10°C. 47

3.15 Tests d'adsorption des acides formique et acétique à la surface d'un tube Téflon, dans une atmosphère à 12°C. 48

3.16 Etalonnage absolu et efficacité relative de la méthode de prélèvement par chambres à nébuliser pour l'acide acétique. 54

3.17 Etalonnage absolu et efficacité relative des deux méthodes de collecte pour l'acide formique. 55

3.18 Etalonnage absolu et efficacité relative pour l'acide formique et l'acide acétique de la ligne de prélèvement par chambres à brouillard remplie d'une solution carbonatée de pH≈10. 56

3.19 Conditions d'analyse des cations sur le chromatographe DIONEX 4500i. 59

3.20 Paramètres d'étalonnage des cations étudiés. 60

CHAPITRE IV

4.1 Composition de la ligne de prélèvements d'espèces gazeuses par tubes dénudeurs des Autrichiens. 62

4.2 Conditions chromatographiques utilisées par les Autrichiens pour l'analyse des extrait des tubes dénudeurs. 63

4.3 Concentrations, erreurs et limites de détection obtenues pour HCOOH et CH_3COOH pour les prélèvements effectués durant la campagne d'été 1993 à Summit (Groenland). 71

4.4 Concentrations, erreurs et limites de détection obtenues pour HCl et HNO_3 pour les prélèvements effectués durant la campagne d'été 1993 à Summit (Groenland). 71

4.5 Comparaison des limites de détection atmosphériques moyennes, pour différents instruments de prélèvements utilisés aux hautes latitudes Nord. 70

4.6 Limites de détection moyennes journalières, pour les prélèvements collectés en région grenobloise. 72

CHAPITRE V

5.1 Moyenne, écart type et extrema de $[HCOOH]_T$ en fonction de la température de l'air au moment du prélèvement. 79

5.2 Moyennes et écarts types des concentrations en sodium, ammonium, potassium, calcium, magnésium, chlorure, nitrite, sulfate et formiate, en fonction de l'état physique des échantillons au moment de leur collecte. 81

5.3 Moyennes et extrema des concentrations en $[HCOOH]_T$ mesurées dans des gouttelettes d'eau de nuages ou de brouillards par différents groupes, gammes de pH de ces échantillons et dates de prélèvements. 84

5.4 Moyenne, écart type et extrema de $[NO_3^-]_T$ en fonction de la température de l'air au moment du prélèvement. 83

5.5 Sensibilité de $[HCOOH]_{calc}$ à l'évolution de la concentration en phase gazeuse $[HCOOH]_g$, de la teneur en eau L et du pH. 89

5.6 Moyennes, écart types et extrema de R_{for} en fonction de la température de l'air au moment de l'échantillonnage, et calculés à partir des mesures d'$[HCOOH]_g$ inférieures à la limite de détection. 90

5.7 Moyennes, écart types et extrema de R_{HNO3} en fonction de la température de l'air au moment de l'échantillonnage, et calculés à partir des mesures d'$[HNO_3]_g$ inférieures à la limite de détection. 95

CHAPITRE VI

6.1 Concentrations moyennes en HCOOH, CH_3COOH, HNO_3 et HCl mesurées dans la couche limite atmosphérique à Summit, durant les étés 1991 et 1993. 102

6.2 Concentrations moyennes en HCOOH, CH_3COOH et HNO_3, mesurées dans différentes régions des hautes latitudes Nord. 103

6.3 Concentrations des espèces $HCOO^-$, CH_3COO^-, NO_3^- et Cl^- dans la neige fraîche et dans le prélèvement d'air correspondant. 105

6.4 Teneurs moyennes observées dans des neiges fraîches de Summit. 108

6.5 Estimation des concentrations en formiate, acétate, nitrate et chlorure, dans les gouttelettes d'eau en surfusion du nuage de Summit. 111

6.6 Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant un mode d'incorporation des gaz par givrage des cristaux de neige. 112

6.7 Comparaison des teneurs moyennes en formiate, acétate, nitrate et chlorure observées dans les neiges fraîches de Summit, avec les teneurs calculées en supposant un mode d'incorporation des gaz par co-condensation avec l'eau à partir de la phase gazeuse. 114

Résumé

Les acides organiques (principalement l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH)) jouent un rôle clef dans la chimie de la troposphère. L'archivage glaciaire représente un moyen privilégié pour obtenir des informations permettant une meilleure compréhension globale du cycle de ces acides carboxyliques. Cependant, la méconnaissance des mécanismes d'incorporation de ces gaz dans la précipitation limite encore l'interprétation de ces archives en terme de variabilité de l'atmosphère passée.

Cette étude a montré qu'il était possible d'utiliser la technique de la chambre à nébuliser pour collecter HCOOH et CH_3COOH présents à l'état de traces gazeuses dans l'atmosphère des régions de bruit de fond. Cette technique de prélèvement a été utilisé dans deux campagnes de terrain, l'une réalisé à Sönnblick (3106 mètres d'altitude) en Autriche au printemps 1993 , l'autre en été au Groenland.

L'étude des équilibres entre la phase gazeuse et l'eau en surfusion à Sönnblick (en particulier pour HCOOH) a montré que l'application de la loi de Henry dans les problèmes de chimie atmosphérique pouvait conduire à des erreurs.

Les collectes atmosphériques réalisées au Groenland révèlent que les acides formique et acétique sont les gaz acides majoritaires dans la troposphère de Summit, les concentrations mesurées pour ces deux composés remettant en question les résultats de la seule étude antérieure disponible pour cette région. Notre étude montre également que le mode d'incorporation des acides faibles (HCOOH, CH_3COOH) dans les cristaux de neige est différent de celui des acides forts (HCl, HNO_3). Une première approche quantitative des différents processus suggère que dans le cas des acides organiques, le givrage des cristaux est susceptible d'expliquer les teneurs mesurées dans la neige fraîche. En revanche, c'est par un processus de co-condensation que l'acide chlorhydrique semble s'incorporer majoritairement dans le cristal de glace. Enfin, la diffusion de l'acide nitrique paraît suffisamment rapide pour permettre à ce composé d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'air et la neige.

Cette étude a contribué à une meilleure connaissance de la fonction de transfert "air-neige" pour les gaz acides.

CNRS REPRO

Grenoble, mai 1995

Impression réalisée sur Rank Xerox 5090, au Service Reprographie du CNRS.