**Cours : Analyse de l’atmosphère**

**Définitions**

**-Atmosphère :** Ensemble de couches, principalement gazeuses, qui entourent la masse condensée, solide ou liquide, d’une planète.

**-Air :** Mélange gazeux constituant l’atmosphère terrestre.

**-Aéronomie :** Science dont l’objet est la connaissance de l’état physique de l’atmosphère terrestre et des lois qui la gouvernent.

**-Météorologie :** Discipline ayant pour objet l’étude des phénomènes atmosphériques et de leurs variations, et qui a pour objectif de prévoir à court terme les variations du temps.

**-Climat :** Ensemble des conditions atmosphériques et météorologiques d’un pays, d’une région. Le climat peut également être défini comme un système thermo-hydrodynamique non isolé dont les composantes sont les principales « enveloppes » externes de la Terre : on parle également de système climatique :

* L’atmosphère : l’air, les nuages, les aérosols, . . .
* L’hydrosphère : les océans, les rivières, les précipitations, . . .
* La lithosphère : les terres immergées, les sols, . . .
* La cryosphère : glace, neige, banquise, glaciers, . . .
* La biosphère : les organismes vivants, . . .
* L’anthroposphère : l’activité humaine, . . .

**-Grandeurs utiles :**

L’atmosphère est composée d’un ensemble de molécules. Pour la description de la plupart des phénomènes étudiés, le suivi des comportements individuels de chacune des molécules composant l’atmosphère est impossible. On s’intéresse donc aux effets de comportement d’ensemble, ou moyen. Les principales variables thermodynamiques utilisées pour décrire l’atmosphère sont donc des grandeurs intensives dont la valeur ne dépend pas du volume d’air considéré.

* **La température T :**

est exprimée en K (kelvin) dans le système international. Elle est un paramètre macroscopique qui représente l’agitation thermique des molécules microscopiques. Les mesures de température usuelles font parfois référence à des quantités en ◦C, auxquelles il faut ajouter la valeur 273.15 pour convertir en kelvins.

* **La pression P :**

 est exprimée en Pa dans le système international. La pression fait référence à une force par unité de surface (1 Pa correspond à l’unité N m−2 ). Paramètre macroscopique, elle est reliée à la quantité de mouvement des molécules microscopiques qui subissent des chocs sur une surface donnée. Les mesures et raisonnements météorologiques font souvent référence à des quantités en hPa ou en mbar. Ces deux unités sont équivalentes : 1 hPa correspond à 102 Pa, 1 mbar correspond à 10−3 bar, ce qui correspond bien à 1 hPa, puisque 1 bar est 105 Pa. La pression atmosphérique vaut 1013.25 hPa (ou mbar) en moyenne au niveau de la mer sur Terre. On utilise parfois l’unité d’1 atm (atmosphère) qui correspond à cette valeur de 101325 Pa.

* **La masse volumique ou densité ρ :**

 est exprimée en kg m−3 dans le système international. Elle représente une quantité de matière par unité de volume. Elle vaut environ 1.217 kg m−3 proche de la surface sur Terre. Les trois paramètres précités varient en théorie selon les trois directions de l’espace. On constate cependant que, pour une unité de longueur donnée, leurs variations selon la verticale sont beaucoup plus significatives que leurs variations selon l’horizontale. On peut donc définir une structure moyenne en fonction de l’altitude dont sera toujours relativement proche la structure verticale en chaque jour et chaque région de la planète. Pression et densité décroissent de façon approximativement exponentielle selon l’altitude z [figure 1.3] P ∼ P0 e −z/H où H est appelée hauteur d’échelle et P0 une valeur de pression de référence. Cette loi de variation découle du fait que la pression atmosphérique à une altitude z est due au poids de la colonne d’air située au-dessus de l’altitude z. En pratique sur Terre, la pression est divisée par deux environ tous les 5 km. On évalue la masse de l’atmosphère terrestre à 5 × 1018 kg, soit environ un millionième de la masse de la Terre. La moitié de la masse de l’atmosphère se situe au dessous de 5500 m, les 2/3 au dessous de 8400 m, les 3/4 au dessous de 10300 m, les 9/10 au dessous de 16100 m. Si l’on considère que les neuf dixièmes de l’atmosphère sont situés dans les 16 premiers kilomètres, l’atmosphère ne forme donc qu’une mince pellicule gazeuse en comparaison des 6367 km du rayon terrestre. On dit que l’on peut faire l’approximation de la couche mince.

**Structure verticale : couches atmosphériques**

 Les variations verticales de température sont très différentes des variations de pression et de densité: la température décroît et augmente alternativement avec l’altitude, de façon quasi-linéaire [figure 1.4], en restant comprise entre environ 200 et 300 K. Cette structure verticale de la température permet de diviser l’atmosphère en un certain nombre de couches aux propriétés différentes, dont les noms comportent le suffixe -sphère. La limite supérieure d’une couche atmosphérique donnée porte un nom similaire, où le suffixe - sphère est remplacé par le suffixe -pause. Par exemple, la limite entre la troposphère et la stratosphère s’appelle la tropopause.

Les couches atmosphériques en partant de la surface vers l’espace sont détaillées ci-dessous.

* **La troposphère** s’étend jusqu’à environ 11 km d’altitude et contient 80% de la masse de l’atmosphère. La température y décroit en moyenne de 6.5◦C par kilomètre (nous verrons pourquoi dans un chapitre ultérieur). La troposphère est une couche relativement bien mélangée sur la verticale (échelle de temps de quelques jours), sauf en certaines couches minces, appelées inversions, où la température décroit peu ou même augmente avec l’altitude. La troposphère est la couche où ont lieu la plupart des phénomènes météorologiques acessibles à l’expérience humaine. La partie inférieure de la troposphère contient la couche limite atmosphérique située juste au dessus de la surface, d’épaisseur variant de quelques centaines de m à 3 km et définie comme la partie de l’atmosphère influencée par la surface sur de courtes échelles de temps (typiquement un cycle diurne). La couche limite atmosphérique est le siège de mouvements turbulents organisés au cours de l’après-midi qui opèrent un mélange des espèces chimiques qui y sont émises.
* **La stratosphère** est située au dessus de la troposphère. L’altitude au-dessus du sol de la tropopause peut varier entre 5 et 15 km. Contrairement à la troposphère, la stratosphère contient très peu de vapeur d’eau (à cause des températures très basses rencontrées à la tropopause) mais la majorité de l’ozone O3. L’absorption par l’ozone du rayonnement solaire ultraviolet, de longueur d’onde moindre que le rayonnement visible et plus énergétique, explique que la température dans la stratosphère est d’abord isotherme, puis augmente avec l’altitude jusqu’à un maximum à la stratopause. Cette structure verticale très stable inhibe fortement les mouvements verticaux, ce qui explique que la stratosphère soit organisée en couches horizontales (comme l’indique l’étymologie de son nom). Le temps de résidence de particules dans la stratosphère est très long à cause de l’absence de nuages et précipitations.
* **La mésosphère** voit sa température décroître selon la verticale. Contrairement à la troposphère, elle ne contient pas de vapeur d’eau et contrairement à la stratosphère, elle ne contient que peu d’ozone. Elle se situe sur Terre à des altitudes entre 50 et 85 km. La mésopause est souvent le point le plus froid de l’atmosphère terrestre, la température peut y atteindre des valeurs aussi basses que 130 K.
* **La thermosphère** s’étend jusque des altitudes très élevées (800 km) et voit sa température contrôlée par l’absorption du rayonnement solaire ultraviolet. La température dans la thermosphère varie souvent d’un facteur deux suivant l’activité solaire et l’alternance jour-nuit. Les aurores surviennent dans cette couche atmosphérique. Les missions spatiales “basse orbite” telles que la Station Spatiale Internationale sont localisées au milieu de la thermosphère.
* **L’exosphère** est située au-dessus de la thermosphère à partir d’une altitude d’environ 800 km sur Terre. Il s’agit de la zone où l’atmosphère subit un échappement : les molécules peuvent s’échapper vers l’espace sans que des chocs avec d’autres molécules ne les renvoient dans l’atmosphère. L’exosphère constitue la dernière zone de transition entre l’atmosphère et l’espace.

**Composition atmosphérique**

* **Un mélange de gaz parfaits**

On appelle gaz parfait un gaz suffisament dilué pour que les interactions entre les molécules du gaz, autres que les chocs, soient négligeables. L’air composant l’atmosphère peut être considéré en bonne approximation comme un mélange de gaz parfaits1 notés i, dont le nombre de moles est ni pour un volume donné V d’air à la température T. Chaque espèce gazeuse composant l’air est caractérisée par une pression partielle Pi qui est définie comme la pression qu’aurait l’espèce gazeuse si elle occupait à elle seule le volume V à la température T. Chacune de ces espèces gazeuses i se caractérise par une même température T et vérifie l’équation d’état du gaz parfait Pi V = ni R ∗ Toù R∗=8.31 J K−1 mol−1 est la constante des gaz parfaits (produit du nombre d’Avogadro et de la constante de Boltzmann). La pression totale de l’air P est, d’après la loi de Dalton, la somme des pressions partielles Pi des espèces gazeuses composant le mélange P = ΣPi . En faisant la somme des lois du gaz parfait appliquées pour chacune des espèces gazeuses, on obtient P V = Σni R ∗ T ce qui montre qu’un mélange de gaz parfaits est aussi un gaz parfait. Cette équation permet de relier la pression totale P à la température T, mais présente l’inconvénient de contenir les grandeurs extensives V et ni qui dépendent du volume d’air considéré. Il reste donc à donner une traduction intensive à la loi du gaz parfait pour un mélange de gaz. La masse totale contenue dans le volume V peut s’écrire m = ΣniMi où Mi est la masse molaire du gaz i. En divisant l’équation précédente par m, et en utilisant la définition de la masse volumique ρ = m/V , on obtient P ρ = Σni ΣniMi R ∗ T Or, d’une part, la masse molaire de l’air composé d’un mélange de gaz i est M = ΣniMi Σni et d’autre part, on peut définir une constante de l’air sec de la façon suivante R = R∗ M On a alors l’équation des gaz parfaits pour l’air atmosphérique qui permet de relier les trois paramètres intensifs importants : pression P, température T et densité ρ P = ρ R T L’état thermodynamique d’un élément d’air est donc déterminé uniquement par deux paramètres sur les trois P, T, ρ. En météorologie par exemple, on travaille principalement avec la pression et la température qui sont plus aisées à mesurer que la densité. Les valeurs numériques de M, et donc R, dépendent de la planète considérée et de sa composition atmosphérique.

* **Composition moléculaire**

La concentration, au sens où elle est définie dans la plupart des cours de physique / chimie, est une quantité très peu utilisée en sciences de l’atmosphère. La composition chimique de l’atmosphère s’exprime préférentiellement en utilisant le rapport de mélange volumique, soit la proportion d’un volume d’air occupée par un gaz particulier. L’air étant un gaz parfait, ce rapport de mélange volumique est simplement égal au rapport du nombre de molécules/atomes du gaz sur le nombre total de molécules d’air ri = ni Σnk (parfois également noté qi) D’après la loi de Dalton, il correspond également au rapport entre la pression partielle du gaz considéré avec la pression totale du mélange. Le rapport de mélange n’est exprimé en pourcentage que pour les composés les plus abondants. Pour les gaz traces, moins abondants, on exprime le rapport de mélange en parties par million (1 ppmv = 10−6 ), ou par milliards (1 ppbv = 10−9 ), voire le pptv tel que 1 pptv = 10−12. Dire que le rapport de mélange de CO2 au sol est d’environ 380 ppmv signifie que sur un million de molécules d’air, 380 sont des molécules de CO2. L’azote et l’oxygène dominent largement la composition de l’atmosphère terrestre (tableau 1.1), suivis par l’argon et d’autres gaz rares beaucoup moins abondants. Les rapports de mélange de vapeur d’eau et d’ozone sont très variables : la vapeur d’eau est présente surtout dans la troposphère, avec un maximum près de la surface et dans les tropiques, alors que l’ozone est principalement présente dans la stratosphère. Un certain nombre de gaz traces sont émis régulièrement au niveau de la surface, par des phénomènes naturels ou les activités humaines. Leur répartition dépend alors beaucoup de leur durée de vie dans l’atmosphère.

* **Aérosols et hydrométéores**

Les aérosols sont constitués de petites particules solides ou liquides en suspension dans les basses couches de l’atmosphère. Environ trois milliards de tonnes de particules sont injectés chaque année dans l’atmosphère par les processus naturels ou les activités humaines. On distingue plusieurs types d’aérosols.

* poussières d’origine désertique :

Il s’agit de la première source mondiale d’aérosols. Elles sont soulevées par des vents violents lors des tempêtes de sable. Les grosses particules retombent rapidement au sol alors que les plus petites forment un nuage sec qui peut s’élever jusqu’à 4-6 km d’altitude et s’étendre sur des milliers de kilomètres.. aérosols solubles dans l’eau Ils peuvent être d’origine naturelle (substances organiques émises par la végétation) ou liés à l’activité industrielle (sulfates, nitrates).

* Aérosols d’origine marine :

Ils sont formés à partir des bulles résultant du déferlement des vagues et des courants marins. Outre le dioxyde de carbone, les bulles transportent quantité de substances, notamment des particules de sel microscopiques (NaCl) qui participent à la formation de brumes.

* aérosols carbonés :

Ils sont présents dans les régions tropicales et boréales en raison de nombreux feux de forêt. Par exemple les brûlis de la végétation intertropicale en période sèche occasionnent chaque année des brumes sèches qui disparaissent une fois les pluies revenues.

* aérosols de sulfates :

 Ils sont d’origine volcanique. Le dioxyde de soufre SO2 émis lors des éruptions volcaniques produit ces fines particules d’acide sulfurique (SO2 + H2O → H2SO4) qui s’entourent de glace et forment avec les cendres un écran empêchant le rayonnement solaire d’arriver jusqu’au sol.

La plupart des aérosols se trouvent dans la troposphère où ils résident en moyenne une semaine. En raison de leur petite taille, les aérosols peuvent être transportés sur de longues distances. Ils sont en général ramenés au sol par les précipitations (pluie, neige).

Les aérosols de plus petite taille **(0.01 − 0.1 µm)** jouent un rôle important de noyaux de condensation dans la formation des nuages en favorisant la condensation de vapeur d’eau en gouttelettes d’eau et/ou de cristaux de glace. Les aérosols de plus grande taille **(0.1-1.0 µm)**, les plus nombreux, interceptent la lumière du Soleil.

**LES MÉTHODES D’ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DE L’AIR**

STRATEGIE D’ECHANTILLONNAGE

• Représentativité du site d’implantation :

Avant l’installation d’une station de mesure, on cherche un site qui soit représentatif de la zone à étudier. Les critères sont : la typologie du site à créer : à moins de 5 mètres de la circulation pour un site de trafic, hors de l’influence directe des sources de pollution pour un site de fond …etc.

• Contraintes d’installation : Le site qui accueille les appareils de mesure respecte les normes de sécurité pour le matériel et surtout pour le personnel qui s’occupe de la maintenance. Pour garantir un bon fonctionnement des appareils de mesure, la température à l’intérieur du site doit être maîtrisée (climatisation).

● Site de trafic : représentatif du niveau d’exposition maximum auquel la population située en proximité d’une infrastructure routière est susceptible d’être soumise.

● Site Industriel : représentatif du niveau d’exposition maximum de pollution induit par des phénomènes de panache ou d’accumulation en proximité d’une source industrielle.

● Site Urbain : représentatif du niveau d’exposition moyen de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de « fond » dans les centres urbains.

● Site Périurbain : représentatif du niveau d’exposition moyen de la population à des maxima de pollution photochimique, pollution de « fond » à la périphérie du centre urbain.

● Site Rural Régional : représentatif du niveau d’exposition des écosystèmes et de la population à la pollution atmosphérique de « fond » notamment photochimique dans les zones rurales.

• **NOX : Dosage par chimiluminescence (NF X 43-018) :**

1. Mesure du NO (monoxyde d’azote) :

 Un échantillon est mis en présence d’ozone, afin d’oxyder le NO en NO2 (dioxyde d’azote) à l’état excité (noté NO2\*). Ce NO2\* va, en revenant à l’état fondamental, émettre un rayonnement infrarouge. L’analyseur mesure ce rayonnement, proportionnel à la quantité de NO présent dans l’échantillon.

1. Mesure des NO X (oxydes d’azote) et du NO2 :

Le NO2 est réduit en NO sur un four à molybdène, avant de réaliser la même mesure que précédemment. On obtient donc la mesure des NO X (NO+NO2).

 3) La mesure du NO2 est calculée, par différence entre les concentrations de NO X et de NO.

**• O3 : Dosage par absorption UV (NF X 43-024) :**

L’O3 (ozone) contenu dans un premier échantillon d’air est détruit par réduction sur un four à molybdène. Cet échantillon passe devant une lampe à rayonnement ultraviolet (longueur d’onde : 254 nm), et une mesure de l’absorption de ce rayonnement par l’échantillon est effectuée. Ensuite, un deuxième échantillon d’air passe devant la lampe UV, sans que son ozone ait été détruit. L’ozone absorbant une partie du rayonnement UV, la quantité de rayonnement mesurée est modifiée. L’analyseur déduit la concentration d’ozone de la différence entre les deux mesures.

**• CO : Dosage par absorption IR (NF X 43-044) :**

L’échantillon d’air passe devant une lampe à infrarouge. Le CO (monoxyde de carbone) de l’échantillon absorbe une partie de ce rayonnement, et une mesure de l’absorption est effectuée. On réalise ensuite une seconde mesure en plaçant entre la lampe IR et l’appareil de mesure une cellule contenant du CO pur, absorbant une plus grande partie du rayonnement, puis une troisième mesure en plaçant une cellule opaque bloquant tout le rayonnement. La concentration de CO dans l’échantillon d’air est ensuite calculée à partir des ces trois mesures.

**• COV : Mesure par chromatographie en phase gazeuse :**

L’échantillon d’air est accumulé pendant ½ heure dans un piège cryogénique (-30°C). Ensuite, les COV (Composés Organiques Volatils) piégés subissent un choc thermique qui les amène à 300°C en huit secondes (désorption thermique) avant d’être injectés dans une colonne chromatographique, sorte de tuyau très fin de 10 mètres de long enroulé en spirale. Cette colonne va séparer les molécules en fonction de leur formule chimique. Au bout de la colonne, une flamme va décomposer les COV au fur et à mesure de leur sortie. La modification de la longueur d’onde de la lumière émise par la flamme en fonction de la quantité de COV qui y sont brûlés est mesurée. Associée au temps que chaque composé a mis pour sortir de la colonne, on en déduit la concentration de chaque composé.

• Métaux lourds :

analyse différée en laboratoire : L’air est filtré sur une membrane en matériau inerte chimiquement, qui va collecter les métaux lourds. La membrane est changée automatiquement chaque nuit et stockée dans une cartouche. Ces filtres sont ensuite envoyés en laboratoire pour faire analyser le dépôt de particules à sa surface. Les filtres y sont pesés, minéralisés par micro-ondes et les métaux sont dosés par pesée spectrométrie d'absorption atomique four (GFAAS) ou par spectrométrie d'émission source plasma couplage inductif (ICP-AES).

Prélèvements et analyse différée, les polluants « traces » :

 Certains polluants toxiques qui s’accumulent dans la chaîne alimentaire (bioaccumulateurs) sont en concentration trop faibles dans l’environnement pour être analysés par des techniques automatiques (métaux lourds, HAP – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques…). Ils nécessitent le prélèvement d’un grand volume d’air et une analyse en laboratoire.

**PRINCIPALES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D’ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS L’ATMOSPHÈRE**

connus pour leur impact délétère sur l’homme et leur effet néfaste sur l’environnement (As, Cd, Cr, Hg, Pb…), nécessitant donc d’identifier et de réduire les sources d’émission. Cependant ce sont également d’excellents traceurs de sources d’émission car ils possèdent une faible réactivité vis à vis du milieu, entraînant un comportement conservatif du signal initial. De plus, ils présentent souvent un caractère spécifique associé à la source d’émission dont ils sont issus, que ce soit pour les activités anthropiques (industrie, transport, chauffage, construction…) ou naturelles (érosion, volcanisme, embruns marins…).

**LES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT**

Quelles qu’elles soient, les méthodes employées ne doivent pas perturber la dynamique de l’aérosol ni influencer les caractéristiques physiques ou chimiques des particules individuelles. Historiquement, la mesure des particules dans l’air s’est tout d’abord effectuée sans distinction spécifique de leur taille (Total Suspended Particulate – TSP) mais les travaux sur la santé ont rapidement montré l’intérêt de prélever les particules en fonction de leur taille granulométrique. Les échantillonneurs comportent pour ce faire, des têtes de prélèvement excluant les particules de diamètre aérodynamique supérieur à 10 µm (PM10), 2,5 µm (PM2.5) ou 1µm (PM1 ) et ne retenant que les particules inférieures à ces seuils de coupure (avec un rendement de séparation de 50%). Globalement, les aérosols d’origine anthropique sont concentrés dans les fractions fines (< 2,5 µm) alors que les aérosols naturels se trouvent plutôt dans les fractions plus grossières (> 2,5 µm).

* Le prélèvement de particules

Les méthodes de prélèvement sélectionnées dans le cadre de travaux sur les éléments traces métalliques dépendent de la problématique étudiée, de la gamme de concentrations attendue et de la méthode analytique utilisée. Du fait des très faibles concentrations usuellement rencontrées dans l’air ambiant, on ne considère généralement que les méthodes actives de prélèvement pour les particules en suspension dans l’air: **la filtration et l’impaction.**

* **la filtration :**

Les prélèvements par filtration sont les plus communément utilisés et font globalement appel à la combinaison de plusieurs dispositifs: une tête de prélèvement (permettant ou non de sélectionner en taille les particules entrantes) ; un support de collecte (filtre ou membrane) ; un système de pompage à haut débit (typiquement de l’ordre de quelques dizaines de m3 /h ou plus) ou bas débit (de l’ordre du m3 /h), généralement couplé à un système de régulation (débitmètre massique ou volumétrique). Le choix de chacune des parties qui composent le préleveur est lié aux études qui seront faites a posteriori sur les particules collectées. La plupart des éléments traces est peu ou pas affectée par les problèmes d’interférents positifs ou négatifs parfois rencontrés pour les constituants inorganiques majeurs (nitrate, sulfate, ammoniaque) ou pour les composés organiques (alcanes, HAP…).

* **l’impaction :**

Les impacteurs en cascade sont également utilisés car ils permettent de sélectionner sur plusieurs tailles granulométriques les particules atmosphériques ainsi collectées. Le principe (figure 1) repose sur l’impaction (sur une plaque ou un support) de particules supérieures à un seuil de coupure spécifique avec une efficacité d’impaction de 50 %. L’efficacité de la séparation dépend étroitement du nombre de Stokes en faisant varier la vitesse du flux d’air et/ou la taille des orifices d’introduction des plaques successives.

Ces impacteurs sont capables de séparer des gammes granulométriques spécifiques (particules grossières, fines, ultrafines voire nanométriques), particulièrement intéressantes dans le cadre d’études d’impact des particules sur la santé. Ils ont également pour avantage de ne pas présenter de risque de colmatage (l’air ne traverse par le support) permettant d’utiliser des membranes en Teflon adaptées à l’analyse des métaux mais nécessitent une bonne régulation du débit. De plus, les problèmes de rebond des particules sur le système de collecte sont difficiles à maîtriser.

NB : *en air intérieur qui nécessitent des systèmes de prélèvement bas débit ne perturbant pas le volume d’air étudié, raisonnablement silencieux et compacts pour une utilisation dans des bâtiments potentiellement occupés ou exigus.*

* Le prélèvement de dépôts atmosphériques

Les prélèvements de dépôts atmosphériques sont généralement différenciés entre dépôts humides (préleveur fonctionnant uniquement lors d’évènements pluvieux) et dépôts totaux (somme des dépôts de particules sèches et humides sédimentables utilisant des préleveurs fonctionnant en continu indépendamment des conditions météorologiques). Ces derniers sont des préleveurs passifs de faible coût qui se composent d’un entonnoir relié à une bouteille (en polyéthylène ou en verre). Les préleveurs de dépôts humides sont quant à eux équipés d’un capteur d’humidité connecté à un système automatisé permettant d’exposer l’entonnoir en période de pluie et de le recouvrir juste après les précipitations. Pour diverses raisons liées à la météorologie (température, vitesse des vents…), à la structure du collecteur (phénomène de turbulence, de rebond) ou à l’environnement, les dépôts atmosphériques humides ou totaux restent difficiles à quantifier avec précision. Les mesures de dépôts atmosphériques des éléments traces sont donc potentiellement entachées d’une incertitude relativement importante, même si l’on maîtrise parfaitement les problèmes de contamination ou d’analyse.

* LA PRÉPARATION DE L’ÉCHANTILLON

Certaines méthodes de mesure ne nécessitent pas l’extraction des éléments à doser qui sont donc directement analysés sur leur support sans destruction de ce dernier. Cependant, lorsqu’une préparation préalable à l’analyse de l’échantillon est nécessaire, le support contenant les particules atmosphériques est soumis à une minéralisation totale ou partielle et à une mise en solution des composés recherchés. Les méthodes les plus couramment employées sont soit l’extraction à haute température et sous pression en four micro-ondes (préconisée par la norme EN 14902), soit la minéralisation aux ultra-sons ou sur plaque chauffante en reflux. D’autres méthodes (Soxhlet, minéralisation à basse température) sont parfois mises en œuvre avec succès en fonction des matrices et des éléments traces à quantifier.

* LES MÉTHODES D’ANALYSE

1 - Les analyses chimiques globales

Il existe de très nombreuses méthodes d’analyse des métaux dans l’environnement (colorimétriques, polarographiques, chromatographiques, spectroscopiques, spectrométriques) mais au vu des faibles teneurs rencontrées dans les particules atmosphériques, seules les méthodes les plus sensibles sont mises en œuvre (tableau 1).

Ainsi les méthodes par fluorescence X à dispersion d’énergie (ED-XRF) ou de longueur d’onde (WD-XRF) ou à réflexion totale (T-XRF) sont particulièrement adaptées pour l’analyse de grands nombres d’échantillons particulaires car elles ne nécessitent pas de préparation préalable tout en offrant une sensibilité importante pour une large gamme d’éléments traces (une soixantaine). Les techniques PIXE (Proton Induced X-ray Emission) et INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) présentent également des caractéristiques intéressantes (rapidité d’analyse, sensibilité importante, large gamme d’éléments) mais nécessitent la présence d’un accélérateur et d’un réacteur nucléaire pour la production de protons et de neutrons respectivement. Pour les solutions de minéralisation, les méthodes spectroscopiques classiques telles que la Spectroscopie d’Absorption Atomique Flamme ou à Four Graphite.

2 - Les analyses chimiques de particules individuelles

Ces méthodes se sont développées à la fin des années 80 (Spurny, 1999) et ont rapidement progressé depuis pour parvenir à l’analyse chimique à l’échelle de la particule collectée individuellement, le plus souvent selon des répartitions granulométriques bien spécifiques. Les premiers développements ont permis de coupler la microscopie électronique avec les techniques de détection des rayons X à dispersion d’énergie (SEM - Scanning Electron Microscopy ou TEM - Transmission Electron Microscopy) permettant des analyses élémentaires à l’échelle de la particule venant s’ajouter aux informations topographique et morphologique des électrons secondaires (SE) et du contraste chimique des électrons rétrodiffusés (ESEMEDS).

Des méthodes de mesure in situ et en ligne se sont également développées faisant intervenir des techniques de piégeage électrodynamique des particules mais aussi de séparation en taille. L’utilisation de lasers permet éventuellement de compter, d’estimer la taille et la vitesse des particules qui les traversent, voire de les ioniser avant analyse par spectrométrie de masse. L’ionisation des éléments métalliques et réfractaires étant difficile, seules les techniques utilisant des lasers seront appropriées.