

## DEUG Sciences de la matière

### Pollution Atmosphérique

## TRAVAUX PRATIQUES

---

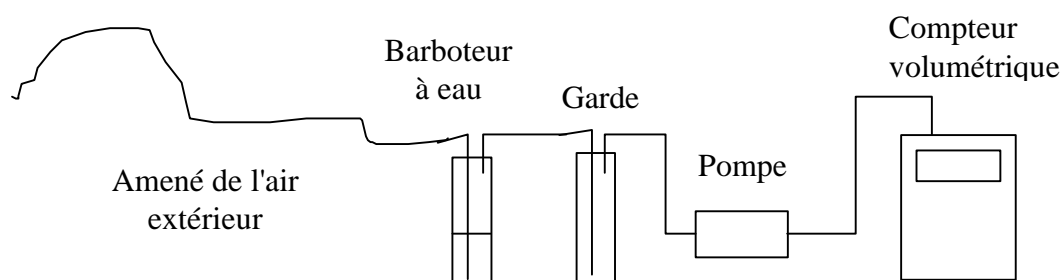
<b>I. ACIDE-BASE ET REDOX</b>	<b>2</b>
A. dosage de l'acidité forte	2
B. Capacité oxydante de l'atmosphère	2
<b>II. OXYDES D'AZOTE</b>	<b>4</b>
A. Cycle des oxydes d'azote	4
B. Principe (Méthode de Saltzmann)	4
C. Préparation des réactifs	4
1. Réactif absorbant (Abs)	4
2. Réactif oxydant (Ox)	5
3. Solution étalon	5
D. Mode opératoire	5
<b>III. OBSERVATION DE L'AÉROSOL SOLIDE</b>	<b>6</b>
A. mode opératoire	6
B. Manipulation	6

Remarque: les méthodes décrites ici pour l'analyse des gaz ne sont plus beaucoup employées pour les mesures de routine de la pollution de l'air. On leur préfère des méthodes spectroscopiques plus faciles et moins coûteuses à maintenir sur de longues périodes. Cependant, ces mesures peuvent servir à l'étalonnage des systèmes.

# I. ACIDE-BASE ET REDOX

## A. dosage de l'acidité forte

L'air contient des acides (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et des bases (NH<sub>3</sub>) solubles. On peut les piéger en faisant barboter de l'air dans de l'eau suivant le schéma suivant:



Préparer à la fiole jaugée une solution contenant de l'acide sulfurique et du tétraborate de sodium (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O; M= 381,37 g.mol<sup>-1</sup>) aux concentrations respectives de 1.10<sup>-4</sup> et 2.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> et du peroxyde d'hydrogène 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. On pourra par exemple partir d'une solution mère à 2.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> en acide sulfurique et borate (7,62 g.L<sup>-1</sup>) que l'on diluera 100 fois. Le peroxyde sert à oxyder rapidement SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suivant:

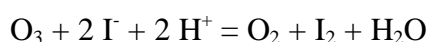


La solution doit être fraîchement préparé car le peroxyde ne se conserve que très difficilement dilué et à température ambiante. Il doit être conservé au frais (4°C) et concentré. Le conditionnement courant se présente sous forme d'une solution à 30%, soit environ 16 mol.L<sup>-1</sup>, qu'il faudra donc diluer 80 fois pour obtenir la concentration souhaitée. Faire très attention à la proximité de l'expérience sur la capacité oxydante de l'atmosphère car H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> risque de contaminer fortement l'air ambiant et donc être pris pour de l'ozone.

Tarer la balance, peser le flacon barboteur vide puis, toujours en pesant, verser 60 mL de cette solution (60 g). Bien noter la masse de l'ensemble. Y faire passer 200 L d'air pendant environ ½ heure: régler la pompe si possible pour un débit de 400 L.min<sup>-1</sup>. Garder pendant tout ce temps le reste de la solution: ce sera le témoin. A la fin du prélèvement, Retirer la tige du barboteur plongeant dans la solution et la rincer avec de l'eau pure en faisant couler l'eau dans le barboteur. Peser le barboteur plein et en déduire le rapport de dilution dû au rinçage. Ce protocole est nécessaire pour compenser une éventuelle évaporation de l'eau dans l'air qui la traverse. Mesurer le pH de la solution et celui du témoin. Suivant le sens de la variation de pH, doser 20 mL des deux solutions par la soude ou l'acide chlorhydrique 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Comparer les dosages pour **en déduire l'acidité (ou l'alcalinité) de l'air en moles par mètre cube.**

## B. Capacité oxydante de l'atmosphère

La capacité oxydante de l'atmosphère s'exprime par la teneur en ozone et en peroxydes. On ramènera tout à l'ozone suivant la réaction:



Le schéma de prélèvement est le même que pour l'acidité de l'air, mais on utilise comme solution absorbante une solution tamponnée de KI: 50 g de KI, 10 g de Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 1,5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pour 1 L de solution (il n'est pas nécessaire d'en préparer autant). Si la solution est un peu colorée à l'iode,

en conserver comme témoin et la doser au thiosulfate de sodium.

Placer 20 à 30 mL de cette solution dans le barboteur (il faut que l'extrémité du tube du barboteur soit 3 à 5 mm en dessous du niveau du liquide, prélever 200 L d'air en ½ heure, doser l'ensemble par le thiosulfate de sodium  $2 \cdot 10^{-3}$  M. **En déduire la teneur en ozone de l'air, en mole par mètre cube puis en ppbv ( $\mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .** Attention: l'ozone est un gaz très réactif et son parcours dans les tuyaux (surtout en plastique) doit être le plus court possible. Si possible, essayer de placer le barboteur DIRECTEMENT à l'extérieur, mais A L'ABRIS DE LA LUMIERE pour éviter l'oxydation de I<sup>-</sup> par des photo-oxydants produits directement dans le flacon (OH, HO<sub>2</sub> par exemple).

Comparer vos résultats avec ceux d'airparif par exemple: <http://www.airparif.asso.fr>

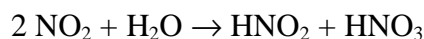
## II. OXYDES D'AZOTE

### A. Cycle des oxydes d'azote

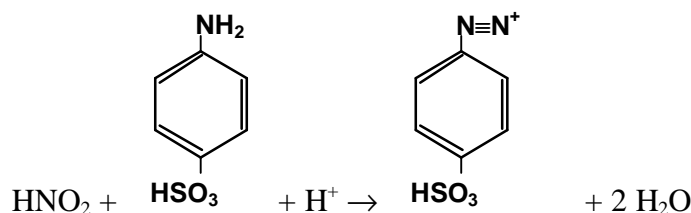
On trouve à l'état gazeux dans l'air deux composés combinant l'azote (N) et l'oxygène (O), correspondant aux deux degrés d'oxydation (+2) et (+4) de l'azote: NO et NO<sub>2</sub>. L'oxyde NO est synthétisé à partir du diazote N<sub>2</sub> et du dioxygène O<sub>2</sub> par des processus de combustion à une température supérieure à 1000°C. On en trouve donc dans les cheminées de chaudières et les gaz d'échappement automobile. Il se dilue alors dans l'air et subit de multiples réactions d'oxydoréduction aboutissant au bout de quelques heures à quelques jours à l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> qui est éliminé par dissolution dans la pluie (appelé dépôt humide), dans les eaux superficielles ou les sols (appelé dépôt sec). Au cours de ces réactions, on assiste à la conversion de NO en NO<sub>2</sub> ou de NO<sub>2</sub> en NO, suivant les conditions photochimiques locales.

### B. Principe (Méthode de Saltzman)

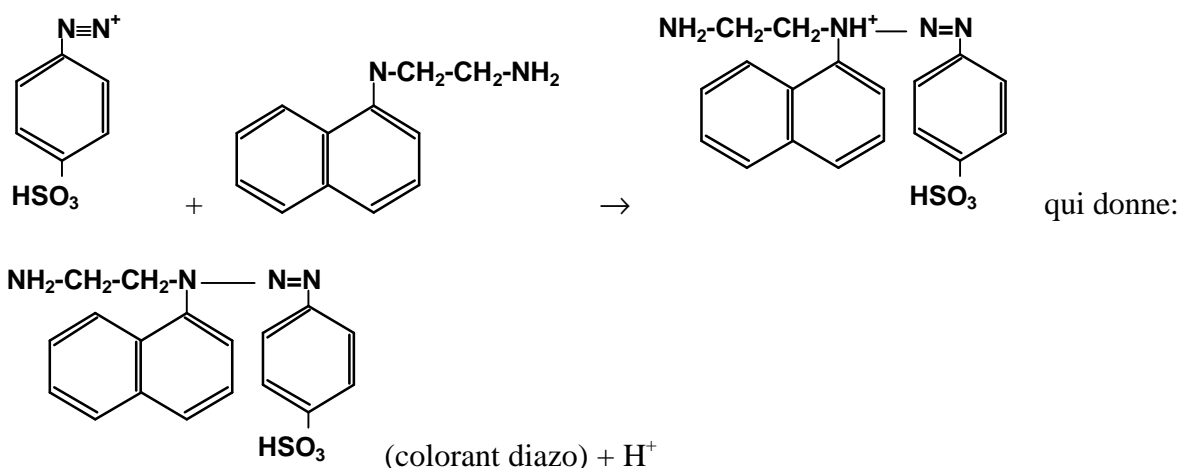
On piège l'oxyde NO<sub>2</sub> dans une solution d'acide acétique dilué contenant de l'acide sulfanilique, et du chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine. Le dioxyde d'azote forme un diazonium avec l'acide sulfanilique suivant:



puis



Enfin, ce diazonium réagit avec le chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine pour donner un colorant absorbant à 530 nm. Le chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine ne se diazote pas.



### C. Préparation des réactifs

#### 1. Réactif absorbant (Abs)

On dissout 5g d'acide sulfanilique dans 600 mL d'eau et 140 mL d'acide acétique glacial, ou

directement dans 700 mL d'acide acétique à 20%. Lorsque tout est dissout, ajouter 2 mL d'une solution de chlorhydrate de N (1-naphtyl) éthylène diamine à 1% en masse et compléter à 1 L (il n'est pas toujours nécessaire d'en préparer autant).

## 2. Réactif oxydant (Ox)

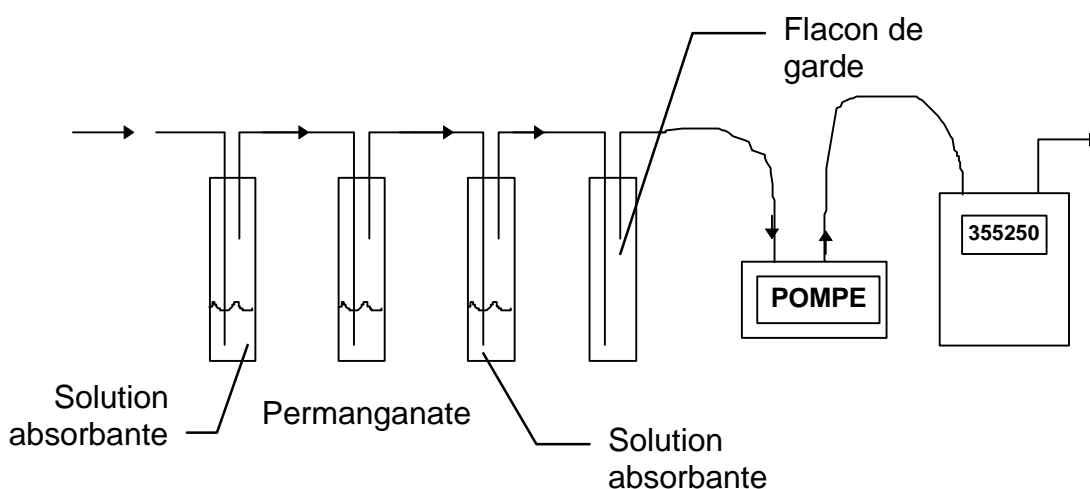
Solution à 2,5 % en masse de permanganate de potassium et d'acide sulfurique.

## 3. Solution étalon

Solution à 2,76 g.L<sup>-1</sup> (4,0 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) de nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub>.

## D. Mode opératoire

On réalise le montage suivant:



Placer 20 mL de solution absorbante dans chacun des barboteurs en verre à fritté, placer 40 mL de la solution acide de permanganate dans le flacon du milieu. On amènera l'air de l'extérieur avec un tuyau aussi court que possible. On fera passer 200 L d'air pendant ½ heure environ.

Le permanganate oxyde le monoxyde d'azote NO en dioxyde NO<sub>2</sub>. On obtient donc dans le premier flacon la quantité de NO<sub>2</sub> et dans le second celle de NO seul puisque NO<sub>2</sub> a été absorbé dans le premier flacon. Pour pouvoir en déduire une concentration, il faut étalonner la mesure de la coloration. Pour cela, on fabrique une gamme d'étalonnage à l'aide de nitrite de sodium:

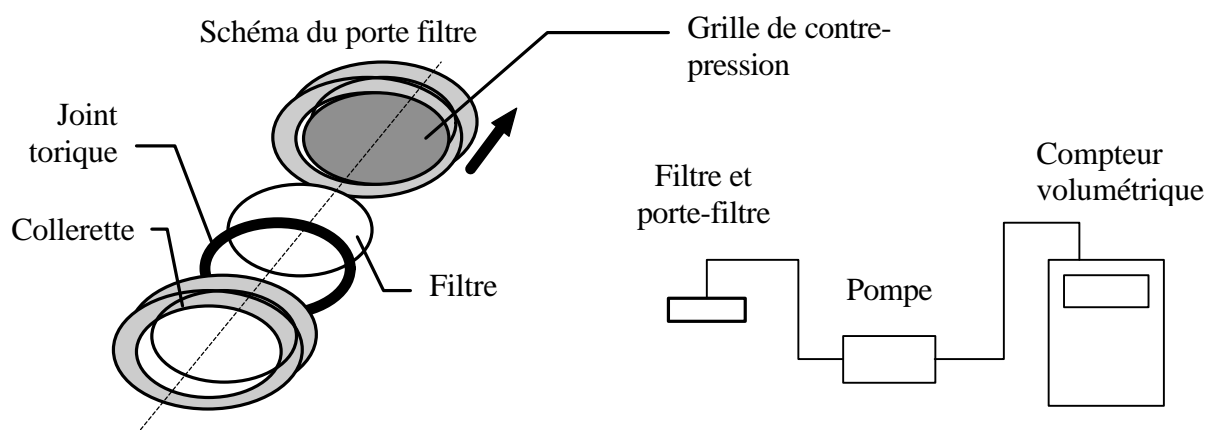
Dans une fiole jaugée de 100 mL, placer 1 mL de la solution mère de nitrite et compléter avec de l'eau distillée (dilution par 100). Dans 5 fioles jaugées de 25 mL, verser respectivement 0,0; 0,2; 0,4; 0,6 et 0,8 mL de cette solution, et compléter avec le réactif absorbant. On ajustera finement au trait de jauge avec de l'eau distillée (quelques gouttes). Laisser la réaction s'achever pendant 15 mn à température ambiante. Calculer dans chaque fiole la concentration en nitrite de sodium, puis son équivalent en volume de NO<sub>2</sub> gazeux présent dans les 200 L d'air pompés à travers 20 mL de solution, puis son équivalent en ppb (µL de NO<sub>2</sub> par mètre cube d'air), puis pour NO et NO<sub>2</sub> son équivalent en µg.L<sup>-1</sup>.

Si le volume pompé est toujours de 200 L, alors on peut tracer une droite d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en NO et NO<sub>2</sub> dans l'air. Ceci afin de l'utiliser pour des mesures de routine.

### III. OBSERVATION DE L'AEROSOL SOLIDE

#### A. mode opératoire

On prélève l'air ambiant au travers d'un filtre membrane en polycarbonate. Les membranes sont des films très minces (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) percés de trous de diamètre assez constant. Le diamètre de ces trous est appelé porosité de la membrane. Les porosités les plus fréquentes pour les mesures atmosphériques vont de 0,2 à 0,45  $\mu\text{m}$ . Pour une mesure quantitative, on mesure la quantité d'air qui a traversé le filtre à l'aide d'un compteur volumétrique ou on utilise un système qui maintient le débit constant et on prélève pendant une durée constante. Ici, il faut pomper au minimum 4 mètres cubes d'air les jours non pollués.



#### B. Manipulation

Prélever quelques mètres cubes d'air ambiant et observer le filtre résultant au microscope optique et à la loupe binoculaire. À la loupe, on voit bien les plus grosses particules (diamètre de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ) et leur répartition sur le filtre ainsi que du matériel biologique (pollens quand c'est la saison, ailes d'insectes) ou des fibres. On peut éclairer par dessus ou par dessous. Au microscope, la manipulation est plus difficile mais on peut voir des particules submicroniques. On voit aussi les pores du filtre de 0,4  $\mu\text{m}$  qui apparaissent comme des tout petits disques lumineux. Ils peuvent servir à calibrer la taille des particules observées. À Marne-la-Vallée, il n'y a pas d'aérosol marin (cristaux cubiques de halite de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ), mais des particules minérales (quelques microns) et des suies dont on peut voir les plus grosses comme des agrégats de petites billes de diamètre de l'ordre de 0,2 microns. Il faut pour cela obtenir un grandissement d'au moins 400 fois. Pour observer les plus petites, il faudrait un microscope électronique ou à force atomique.

Si on a la chance d'avoir un filtre quadrillé, alors on peut se risquer à une mesure quantitative du nombre de particules d'une certaine forme par mètre cube d'air...