

This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Etudes D'interactions Chlore-Hydrocarbures En Reacteur De Simulation Atmospherique

P. Foster^a; R. Perraud^a; M. Laffond^a

^a GRECA: Université Joseph Fourier, Institut Universitaire de Technologie, Grenoble, France

To cite this Article Foster, P. , Perraud, R. and Laffond, M.(1989) 'Etudes D'interactions Chlore-Hydrocarbures En Reacteur De Simulation Atmospherique', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 35: 1, 17 – 34

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318908028375

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318908028375>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDES D'INTERACTIONS CHLORE-HYDROCARBURES EN REACTEUR DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE

Analyse des Produits Formes par Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrometrie de Masse

P. FOSTER, R. PERRAUD and M. LAFFOND

GRECA, Université Joseph Fourier, Institut Universitaire de Technologie, 1 rue
François Raoult, 38000 Grenoble, France*

(Received 20 April 1988; in final form 8 July 1988)

Dans ce travail, les interactions de composés aromatiques (toluène, xylène), oléfiniques (éthylène, isobutène) et paraffinique (octane) avec le chlore ont été étudiées en enceinte de simulation.

Les conditions choisies (air sec synthétique pur N 48 d'Air Liquide, forte irradiation, agitation) conduisent à la formation de nombreux produits secondaires oxydés, oxychlorés et chlorés.

Les produits sont piégés sur colonne à remplissage (Chromosorb W+SE 30 à -180°C ou Tenax à température ambiante) et analysés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

Des prélèvements séquentiels permettent de suivre l'évolution de la concentration de certains des composés, soit initiaux, soit formés secondairement. La connaissance des produits obtenus permet d'envisager des mécanismes de réaction impliquant diverses hypothèses réactionnelles (autooxydation radicalaire photoinduite ou photooxygénation).

Une étude cinétique partielle permettant de confirmer les mécanismes préconisés a également été abordée.

MOTS CLES: Polluants atmosphériques, interactions hydrocarbures-chlore, chambre de simulation, radicaux, oxygène singulet, cinétique en phase gazeuse.

I. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années notre laboratoire s'est spécialisé dans les études d'interaction entre polluants atmosphériques en enceinte de simulation, et s'est intéressé à la formation d'aldéhydes dans l'atmosphère.¹ A ces études se sont ajoutées des campagnes de mesures de la pollution organique du site grenoblois. Au cours de ces campagnes, notamment destinées à mieux cerner la pollution automobile, de très nombreux polluants (jusqu'à 250) ont été décelés. Les polluants majoritaires ont été le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, l'octane, le benzaldéhyde... mais des polluants tels que CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, C_2HCl_3 , C_2H_4 et le dichlorobenzène ont également été décelés.

*GRECA: Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliquée.

Le but de l'étude présentée ici est donc de tenter d'élucider les mécanismes d'évolution de certains polluants atmosphériques, sous irradiation U.V. et en présence de chlore, polluant présent sur le site grenoblois et peu étudié par ailleurs.

En effet, si dans le cadre de la chimie de la troposphère, les interactions entre les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et les gaz inorganiques tels que NO, NO₂, SO₂ et O₃ ont fait l'objet de nombreuses études,²⁻⁸ par contre les travaux concernant les interactions hydrocarbures-chlore s'avèrent plus rares.^{9,10}

Outre l'identification des produits de transformation, les techniques utilisées (décrites plus loin) ont permis de suivre l'évolution de ces produits en fonction du temps de réaction, suivi permettant d'avancer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels qui servent de base à nos études sur des modèles plus complexes.

A ce propos, compte tenu de l'absence d'ozone et d'oxydes d'azote dans l'étude qui suit, ainsi que de la limitation du taux d'humidité due à un pompage prolongé de l'atmosphère du réacteur, pompage créant un vide poussé avant l'introduction des réactifs, nous nous sommes affranchis de la présence de radicaux .OH dans le mélange gazeux initial.

Par conséquent, dans les conditions particulières de notre étude, nous avons envisagé des processus réactionnels reposant soit sur la seule intervention du chlore radicalaire en tant qu'initiateur, soit sur l'intervention possible d'oxygène singulet.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Le réacteur¹¹

Il est constitué d'une enceinte en verre pyrex de 200 litres comportant, dans sa partie supérieure, un hublot également en pyrex, transparent aux radiations de longueurs d'ondes comprises entre 350 et 2500 nm. Une lampe à vapeur de mercure de 700 W, émettant une radiation dans la région de l'ultra-violet jusqu'à 700 nm, simule la lumière solaire. Ce réacteur est entouré de cordons chauffants permettant de le porter aux environs de 70°C.

Un agitateur magnétique équipé d'une pale en téflon est utilisé pour homogénéiser le mélange réactionnel. Le réacteur est également équipé d'un groupe de vide et de sondes permettant de contrôler la température, la pression et le taux d'humidité.

Le groupe à vide est constitué d'une pompe à double étage et d'une pompe à diffusion de mercure, munie d'un piège à azote liquide, permettant de descendre à une valeur de la pression d'environ 10⁻³ mm Hg. Par l'intermédiaire d'un circuit annexe, cet appareillage permet également d'effectuer les prélèvements des gaz réactionnels.

Préalablement à toute utilisation, le réacteur est nettoyé par pompage sous vide (2 jours sous vide primaire et 1 jour sous vide secondaire) et chauffage simultané des parois, sous irradiation U.V., balayage par un gaz ultra pur (N₂ qualité N48 d'Air Liquide), nouveau pompage et remplissage d'air ultra pur (N48 Air Liquide).

La propreté du réacteur est alors vérifiée par l'analyse de 10l d'air ayant séjourné dans l'enceinte: les techniques utilisées, décrites plus loin, sont les mêmes que pour le prélèvement et l'analyse des gaz réactionnels.

L'introduction des réactifs est réalisée de la manière suivante: une quantité prédéterminée de liquide ou de gaz est injectée avec une seringue, dans une ampoule annexe, à travers un septum recouvert de téflon. Le contenu de l'ampoule est alors aspiré sous forme gazeuse à l'intérieur du réacteur dans lequel on a préalablement fait le vide.

L'ampoule est ensuite balayée par un courant d'air synthétique ultra pur (79% N₂; 21% O₂, qualité N48, Air Liquide) jusqu'à ce que la pression dans le réacteur atteigne 50 mm Hg. Le second réactif (en l'occurrence le chlore, pour cette étude) est également introduit et la pression est alors portée à 760 mm Hg avec l'air synthétique.

Les pertes de réactifs dues aux effets de parois, pour une période de 48 heures, sont de l'ordre de 5%: elles ont été déterminées par injections séparées de quantités connues des hydrocarbures de départ et des produits majeurs d'interaction et mesure des concentrations restant dans la phase gazeuse.

Le nettoyage des parois après réaction, par tampons imprégnés et extraction par solvant, corrobore ces résultats. Ce nettoyage permet en outre de mettre en évidence une partie de certains composés lourds formés et adsorbés sur ces mêmes parois.

2. Méthode de prélèvement et études préliminaires

Le système de prélèvement comporte 6 à 8 unités montées en parallèle. Chaque unité est constituée d'une colonne en acier inoxydable de 13,5 cm de longueur et de 3,2 mm de diamètre, remplie d'un adsorbant solide approprié permettant le piégeage des constituants gazeux. Chacune de ces colonnes peut être isolée par des vannes, placées à ses deux extrémités.

Deux adsorbants ont été utilisés lors des expériences décrites ici:

—du Chromosorb W, A.W, DMCS (100–120 mesh), donc lavé à l'acide, silanisé et imprégné de 1,5% de SE 30 (les colonnes étant alors immergées dans l'azote liquide pendant le prélèvement et jusqu'au moment de l'analyse);

—du Tenax GC, 60–80 mesh (les colonnes étant alors utilisées à la température ambiante).

En règle générale, le Chromosorb s'est révélé moins efficace que le Tenax sur lequel a été décelé un plus grand nombre de composés. Toutefois le formaldéhyde, par exemple, n'a été décelé que sur piège Chromosorb. D'où la complémentarité de ces deux supports d'adsorption.

L'efficacité de piégeage du Tenax a été testée sur les hydrocarbures de départ et sur certains produits majoritaires de réaction (dont CH₃—CHO, CH₂Cl—CHO, CH₂Cl—CH₂OH...) par montage de 2 colonnes de prélèvement en série. Pour nos conditions de travail (volumes prélevés de l'ordre de 2l) la deuxième colonne

est toujours restée vierge: de très faibles pertes de composés légers n'ont en effet été enregistrées qu'au delà de 51 de mélange réactionnel prélevés.

Les propriétés de restitution lors de l'analyse (décrite plus loin) ont été contrôlées par deux analyses successives de la même colonne de prélèvement: la deuxième analyse donne des résultats analogues à un blanc d'appareillage.

Quant à la reproductibilité des résultats, elle a été vérifiée par des prélèvements effectués en parallèle. Pour la majeure partie des composés étudiés, elle a été de l'ordre de 95%. Des fluctuations maxima de 10%, y compris les effets de parois, ont donc été observées.

Compte tenu des bas niveaux de concentrations étudiés, ces fluctuations peuvent être considérées comme faibles et attestent la validité des techniques utilisées.

Le volume de gaz prélevé, de l'ordre de 2l, est mesuré de manière concomitante à l'aide d'un débitmètre et par la variation de pression dans le réacteur: nous avons choisi le débit de prélèvement constant de $0,251 \text{ min}^{-1}$, qui s'était révélé le plus efficace pour piéger les produits organiques gazeux lors des tests préliminaires.

La limite inférieure du volume à prélever est imposée par la limite de détection qui est d'environ de 5vpb. La technique utilisée actuellement permet d'accéder à des valeurs de l'ordre de quelques vpt. Toutefois, lors de l'injection, des concentrations beaucoup plus élevées sont nécessaires pour obtenir des résultats fiables dans les premiers instants de l'expérience et pour déceler des composés formés en très faible quantité.

3. Méthode d'analyse

L'analyse des réactifs organiques et des produits obtenus au cours de l'irradiation a été réalisée par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse: la colonne d'échantillonnage est alors placée directement dans l'injecteur préchauffé du chromatographe prévu à cet effet, ce qui provoque la désorption des produits directement dans la colonne de chromatographie (colonne de 4 m garnie de Chromosorb W, AW, DMCS, imprégné de 10% de silicone OV 17). Les composés sont ensuite soumis à une ionisation dans la source du spectromètre de masse, un JEOL 07 dont la résolution est d'environ 1/1000 unités de masse. Les conditions d'analyse ont été les suivantes:

température de l'injecteur	300 °C
température du séparateur	250 °C
température de la source	250 °C
pression à l'intérieur de la source	$6 \cdot 10^{-6}$ torr
pression à l'intérieur de l'analyseur	$0,5 \cdot 10^{-6}$ torr
courant ionisant	300 μA
énergie des électrons ionisants	25 et 70 eV
tension d'accélération	3 kV
débit d'hélium	30 cm^3/mn
vitesse de montée en température	10 °C/mn

fin de programmation de température

250 °C

Le suivi semi quantitatif des produits décelés a été réalisé soit grâce au chromatogramme, soit plus fréquemment à l'aide des spectres de masses obtenus. Dans ce dernier cas, pour chaque produit décelé nous avons mesuré la hauteur d'un pic m/e caractéristique et tenu compte de la sensibilité de l'appareil. Indépendamment de la réponse du spectromètre de masse à l'injection de quantités connues de produits à étudier, l'appareillage était en effet quotidiennement calibré par l'injection qu'une quantité test de xylène.

Les hauteurs h mentionnées ici tiennent donc compte de ces corrections de sensibilité et ont été ramenées, pour chaque prélèvement, à 1 "litre normal" prélevé.

III. RESULTATS

Nous avons choisi de suivre l'évolution de cinq hydrocarbures: deux de type aromatique (le toluène et le xylène), deux de type éthylénique (l'éthylène et l'isobutène) et un de type saturé (l'octane). Ces hydrocarbures sont soumis, en phase gazeuse, à une irradiation U.V., en présence de chlore et d'air synthétique.

Préalablement aux études d'interaction elles-mêmes, l'effet éventuel du chlore, notamment sur les colonnes de prélèvement soumises à un piégeage cryogénique, a été étudié.

Pour cela, des prélèvements simultanés de mélanges réactionnels (Cl_2 /toluène, Cl_2 /isobutène...) ont été analysés: l'un immédiatement après prélèvement, les autres une demi-journée, un jour et deux jours après. Les résultats n'ont pas montré de différences autres que celles dues à la reproductibilité des mesures.

Les composés adsorbés par cryogénie ne donnent donc pas lieu à des artefacts.

Par ailleurs, afin d'être assurés de l'influence du rayonnement, nous avons, pour chaque étude d'interaction, réalisé auparavant une expérience en absence d'irradiation.

1. Etude qualitative

Dans un premier temps, nous nous sommes limités à une analyse qualitative des produits présents dans le mélange réactionnel en fonction du temps.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 1 à 7.

Nous constatons qu'en absence d'irradiation nous n'obtenons que des produits chlorés (produits d'addition sur l'éthylène et l'isobutène dans les premiers instants, produits de substitution sur le noyau aromatique pour le toluène et le xylène), ce qui révèle une réactivité importante du chlore sur ces hydrocarbures, en phase gazeuse.

Sans irradiation, nous n'avons constaté aucune dégradation de l'octane.

Sous l'effet de l'irradiation U.V., par contre, il apparait une grande diversité de produits, chlorés, oxychlorés ou oxygénés.

Tableau 1

1) Ethylène (50 vpm)/Chlore (25 vpm) (sans irradiation)								
Produits obtenus	Temps (h.)							
	0,5	1	2	3	4	5	6	8
Dichloro-1,2 éthane	X	X	X	X	X	X	X	X
Trichloroéthylène			X					

2) Isobutène (25 vpm)/Chlore (75 vpm) (sans irradiation)								
Produits obtenus	Temps (h.)							
	4				8			
Monochloroisobutène	X							
1,2-Dichloroisobutène	X							
Chlorométhane	X				X			
Dichlorométhane	X				X			

Tableau 2

1) Toluène (100 vpm)/Chlore (25 vpm) (sans irradiation)				
Produits obtenus	Temps (h.)			
	2	4	8	
Toluène	X	X	X	
Chlorotoluène	X	X	X	
Dichlorotoluène		X	X	

2) p-Xylène (100 vpm)/Chlore (25 vpm) (sans irradiation)				
Produits obtenus	Temps (h.)			
	2	4	8	
p-Xylène	X	X	X	
Chloroxyène	X	X	X	
Dichloroxyène		X	X	

Le tableau 5 montre que, dès le premier prélèvement, on décèle le produit d'addition du chlore sur l'éthylène: le dichloroéthane, mais aussi un produit de dégradation oxychloré: le chloroéthanal, les autres produits n'apparaissant que beaucoup plus tard, lors du troisième prélèvement, c'est-à-dire après une demi-heure d'irradiation.

De même, comme le montre le tableau 6, l'interaction entre l'isobutène et le chlore révèle dès la première analyse, soit au bout de six minutes, la présence simultanée de dérivés chlorés et oxychlorés.

Par contre, dans le cas des hydrocarbures aromatiques (tableaux 3 et 4) et de l'octane (tableau 7), les produits d'oxydation apparaissent prioritairement, avant les produits chlorés, en particulier les aldéhydes provenant de l'oxydation du groupement CH_3 sur le toluène et le para-xylène, ce qui laisse supposer une influence

Tableau 3

1) Toluène (4 vpm)/Chlore (25 vpm) (sous irradiation)							
Produits obtenus	Temps (h.)						
	0,15	0,5	1,75	2,25	3,5	4,75	8
Benzène	X	X	X	X		X	X
Toluène	X	X	X	X	X	X	
Chlorotoluène			X	X	X		
Phénol	X						
Acide benzoïque	X						
Chlorophénol			X				
Chlorure de benzyle			X				
Chlorobenzène		X	X	X	X		X
Benzaldéhyde	X	X	X	X	X		

Tableau 4

<i>p</i> -Xylène (4 vpm)/Chlore (50 vpm) (sous irradiation)						
Produits obtenus	Temps (h.)					
	0,25	0,6	0,9	1,9	3,3	27,6
Benzène		X		X	X	
Xylène	X	X	X	X	X	
Tolualdéhyde	X	X	X	X	X	
Diméthyl phénol	X		X	X		
Aldéhyde téréphthalique	X		X	X		X
Acide toluïque		X	X			
Acide benzoïque		X	X			
Chlorobenzène			X		X	X
Trichloroéthanal			X			
Trichlorophénol			X	X		
Chloroxylène						X

Tableau 5

Ethylène (25 vpm)/Chlore (25 vpm) (sous irradiation)												
Produits obtenus	Temps (h.)											
	0,12	0,30	0,60	1	1,5	1,6	2	3	4	5	6	8
Chloroéthanal	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dichloro-1,2 éthane	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Propanone				X	X				X	X	X	
Chloroéthanol							X		X	X	X	
Méthanol			X	X	X	X	X	X	X	X		
Ethanol							X			X		
Acide acétique								X				X
Dichloroéthanal							X		X			X
Trichloroéthylène				X				X				
Chloropropanone								X	X			X
Tétrachloroéthylène							X			X		

Tableau 6

<i>Isobutène (25 vpm)/Chlore (75 vpm) (sous irradiation)</i>					
<i>Produits obtenus</i>	<i>Temps (h.)</i>				
	<i>0,10</i>	<i>0,5</i>	<i>1,5</i>	<i>3,6</i>	<i>7,2</i>
Propanone	X	X	X	X	X
Dichlorométhane	X	X	X	X	X
Trichlorométhane	X				
Chlorobutane	X	X			
Chloropropanone	X	X	X		X
Acétate de chlorométhyle	X	X	X	X	X
Dichloropropène	X				
Trichloropropane	X	X			
3,4-Dichloro 3-méthyl butène	X				
Dichloroisobutène	X	X	X	X	X
Trichlorobutane	X				
Trichloroisobutène	X	X	X	X	X
Dichloropropanone	X	X	X		
Trichloropropène		X			
Acide acétique	X				
3-Chloro 2-chlorométhyl propène	X	X		X	
Dichloroéthane	X	X	X		

Tableau 7

<i>Octane (50 vpm)/Chlore (50 vpm) (sous irradiation)</i>					
<i>Produits obtenus</i>	<i>Temps (h.)</i>				
	<i>0,15</i>	<i>1,15</i>	<i>3,15</i>	<i>7,15</i>	
Chlorométhane		X	X		
Propanal	X				
Propanone	X			X	
Butanal	X				
Trichloroéthylène				X	
Octane	X			X	
Dichlorobutane		X			
Octanone	X				
Pentène			X	X	
Butanone-2		X			
Buténal	X				
Méthanol	X				
Dichloropropane		X	X		
Heptanal	X				

prépondérante de l'oxygène dans la dégradation des polluants primaires, comme semble le confirmer l'étude cinétique.

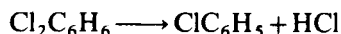
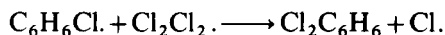
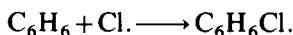
En outre, lors de l'interaction octane-chlore (tableau 7), on remarque que la molécule d'hydrocarbure s'est rapidement fragmentée, les divers fragments (en C₁, C₃, C₄, C₅, C₇ et C₈) ayant immédiatement et exclusivement évolué en produits d'oxydation. Dans ce cas également le rôle de l'oxygène a donc été prépondérant.

2. Etude quantitative

Compte-tenu des résultats précédents et devant la complexité croissante du mélange réactionnel avec le temps d'irradiation, nous nous sommes limités au suivi quantitatif des réactifs de départ, lorsque c'était analytiquement possible (cas des hydrocarbures benzéniques), et de certains produits parmi les plus rapidement formés.

2.1 Interaction toluène-chlore: Les courbes de la figure 1 montrent, en première analyse, qu'au cours des deux premières heures, à une décroissance de la concentration en toluène correspond la formation de trois produits secondaires: le benzaldéhyde, le benzène et le chlorobenzène, produits dont les concentrations passent par un maximum avant de décroître.

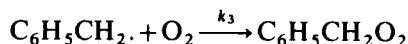
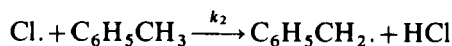
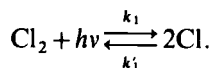
Si l'on s'en tient à l'évolution du milieu réactionnel au cours de la première heure de réaction, il semble que le toluène soit d'abord transformé en benzaldéhyde et en benzène, ces deux produits étant ensuite soumis à des interactions avec les constituants du mélange. Nous constatons alors une diminution rapide de la concentration en benzaldéhyde qui n'est plus détecté après 5 heures d'irradiation. Quant au benzène, sa vitesse de formation diminue rapidement après le premier 1/4 d'heure; il est sans doute transformé en partie en chlorobenzène comme le révèle la figure 1, selon le mécanisme classique:

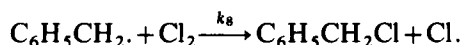
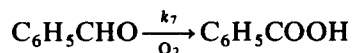
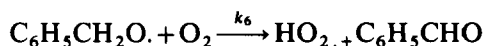
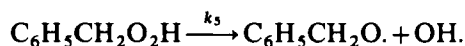


Nous avons tenté d'éclaircir le mécanisme réactionnel intervenant dans la formation du benzaldéhyde en tant que produit secondaire majoritaire apparaissant au cours de la première heure d'irradiation.

Dans les conditions particulières que nous avons imposées, il était logique d'émettre deux hypothèses mécanistiques principales:

(a) Une hypothèse basée sur la seule intervention du chlore radicalaire en tant qu'initiateur selon le schéma suivant:





La dernière réaction représente une étape de terminaison nécessaire; mais la présence de chlorure de benzyle n'étant décelée qu'après une heure d'interaction, k_8 doit avoir une valeur très faible.

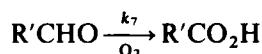
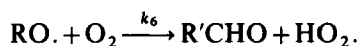
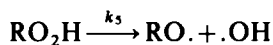
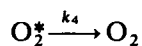
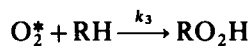
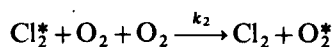
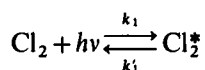
La vitesse de formation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ s'écrit alors:

$$v = \frac{d[\text{RCHO}]}{dt} = k_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \cdot][\text{O}_2] - k_7[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{O}_2]$$

La condition de stationnarité permet d'aboutir à l'équation suivante:

$$v = \frac{k_1^{1/2} k_2 k_3 [\text{RH}]}{k_1'^{1/2} k_8 [\text{Cl}_2]^{1/2}} - k_7 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}][\text{O}_2]. \quad (1)$$

(b) Une hypothèse basée sur l'intervention de l'oxygène singulet, selon les étapes suivantes:



en posant $\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ et $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$.

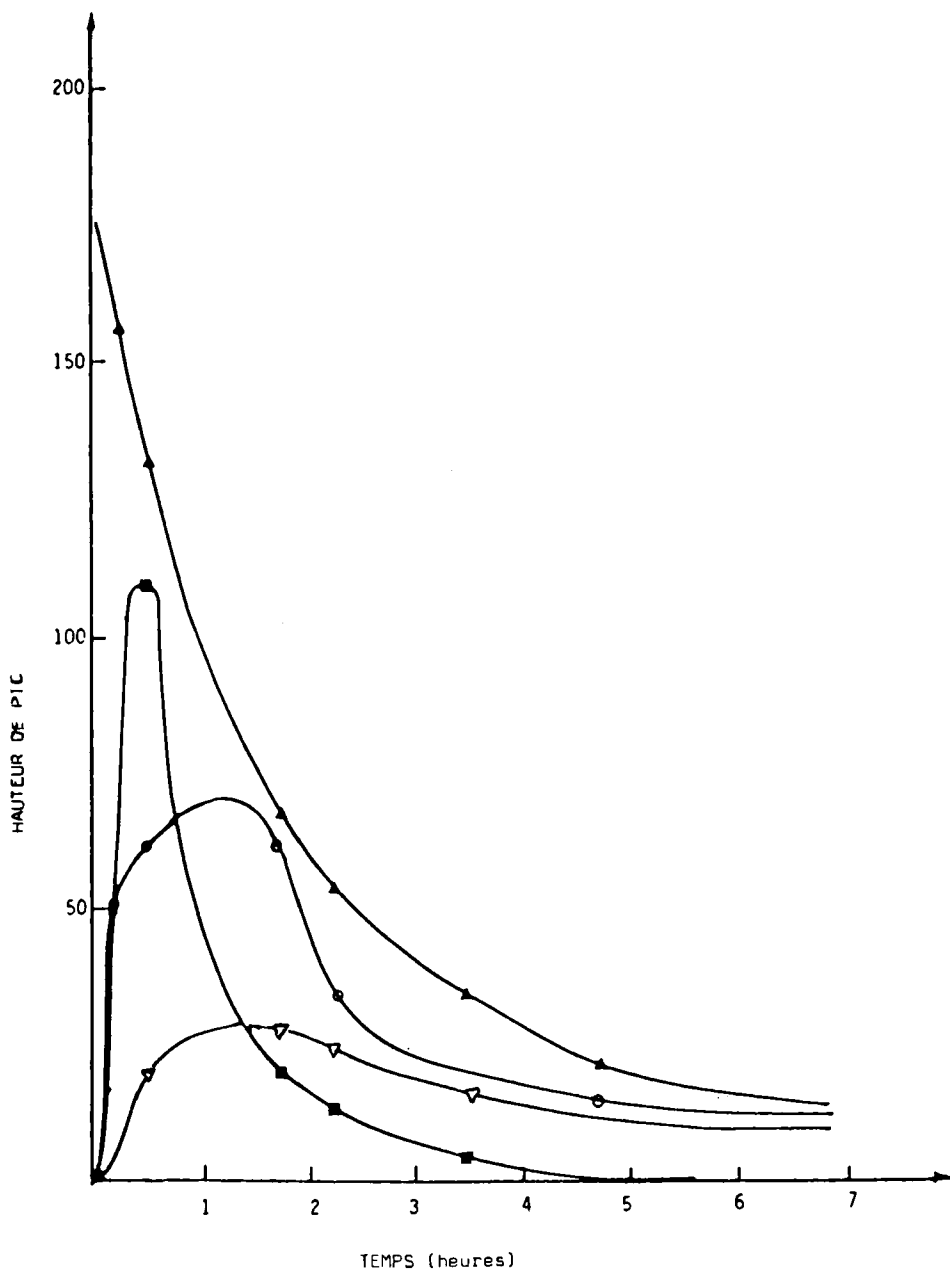


Figure 1 Interaction toluène (4 vpm)—chlore (25 vpm), avec irradiation. ▲ toluène; ■ benzaldéhyde; ○ benzène; ▽ chlorobenzène.

L'équation de la vitesse de formation de l'aldéhyde s'écrit alors:

$$v = \frac{d[\text{R}'\text{CHO}]}{dt} = k_6[\text{RO}\cdot][\text{O}_2] - k_7[\text{R}'\text{CHO}][\text{O}_2]$$

En écrivant la stationnarité sur les espèces Cl_2^* , O_2^* , RO_2H et $\text{RO}\cdot$, l'équation précédente devient:

$$\frac{d[\text{R}'\text{CHO}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{O}_2][\text{Cl}_2][\text{RH}]}{[k'_1 + k_2[\text{O}_2]] \cdot [k_4 + k_3[\text{RH}]}} - k_8[\text{O}_2][\text{R}'\text{CHO}]. \quad (2)$$

On peut supposer que les étapes de désexcitation de Cl_2^* et de O_2^* sont beaucoup plus rapides que les étapes de formation de O_2^* et d'interaction $\text{O}_2^* + \text{RH}$, et par suite, en écrivant

$$k'_1 \gg k_2 \text{ et } k_4 \gg k_3$$

$$\frac{d[\text{R}'\text{CHO}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{O}_2][\text{Cl}_2][\text{RH}]}{k'_1 k_4} - k_8[\text{O}_2][\text{R}'\text{CHO}]$$

si on pose:

$$k_8[\text{O}_2] = k_v$$

$$[\text{R}'\text{CHO}] = y$$

et

$$\frac{k_1 k_2 k_3 [\text{O}_2][\text{Cl}_2]}{k'_1 k_4} = k$$

l'équation (2) s'écrit alors:

$$\frac{dy}{dt} = k[\text{RH}] - k_v y.$$

Or, la vitesse de disparition de RH s'exprime selon l'équation:

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{O}_2][\text{Cl}_2]}{k'_1 k_4} [\text{RH}]$$

On en déduit:

$$[\text{RH}] = X_0 \cdot e^{-kt} \text{ où } X_0 = [\text{RH}] \text{ à } t=0 \text{ soit } [\text{RH}]_0$$

D'où:

$$\frac{dy}{dt} = kX_0 e^{-kt} - k_v y.$$

L'intégration conduit à l'expression:

$$y = \frac{kX_0}{k_v - k} e^{-kt} - e^{k_v t} \rightarrow -e^{k_v t}$$

soit:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = \frac{k[\text{RH}]_0}{k_v - k} e^{-kt} - e^{k_v t} \quad (3)$$

Au vu des résultats expérimentaux (figure 1), nous constatons que cette expression (3) est en accord avec la forme de la courbe d'évolution du benzaldéhyde en fonction du temps.

Par contre l'équation (1) faisant apparaître un terme $[\text{Cl}_2]^{1/2}$ au dénominateur témoignerait d'un effet inhibiteur de chlore, qui n'est pas vérifié par l'expérience.

Dans les conditions réactionnelles que nous nous sommes imposées (4 vpm de toluène, 25 vpm de chlore, en présence d'air synthétique, sous irradiation U.V.), il semblerait donc qu'un processus réactionnel faisant intervenir l'oxygène à l'état singulet soit en meilleur agrément avec les résultats expérimentaux que le modèle purement radicalaire, initié par Cl.

Il est aussi intéressant de noter que la formation des produits d'oxydation préalablement aux produits chlorés est en bon accord avec le processus de photooxygénation qui ne permet pas la production de radicaux R. et par conséquent de dérivés RCl lors des étapes initiales.

Les courbes d'évolution du benzaldéhyde et du toluène (figure 1) ont permis de calculer la valeur des constantes globales k et k_v de l'équation (3).

soit:

$$X_0 = [\text{RH}]_0 = 1,78 \cdot 10^{-7} \text{ mole l}^{-1}$$

$$k = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_v = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

2.2. Interaction xylène-chlore: Compte-tenu de l'étude précédente, nous n'avons pris en considération que l'évolution initiale du xylène en tolualdéhyde, ce qui nous ramène à un modèle réactionnel analogue au précédent. Nous pouvons donc écrire les mêmes schémas mécanistiques qu'en 2-1.

Les courbes d'évolution (figure 2) de ces deux composés, dont on suppose que les variations de leurs concentrations sont liées, dans les premiers instants, montrent une identité de comportement avec le couple toluène-benzaldéhyde.

De plus, la courbe donnant l'évolution de la teneur en tolualdéhyde en fonction

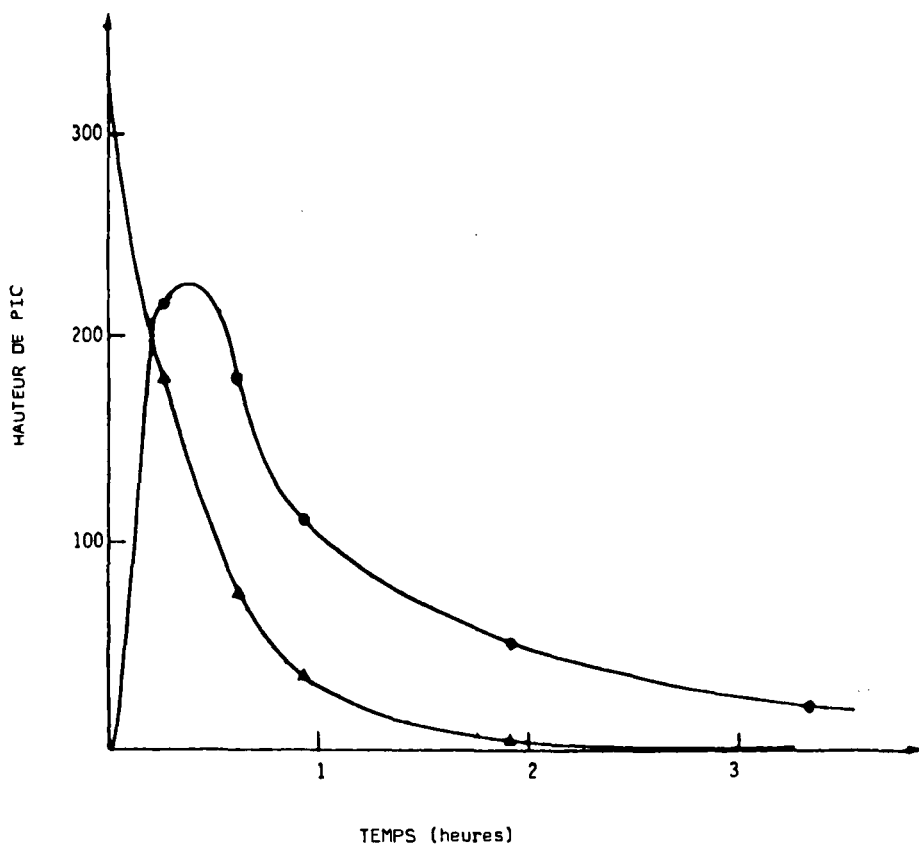


Figure 2 Interaction xylène (4 vpm)—chlore (50 vpm), avec irradiation. ▲ xylène; ● tolualdéhyde.

du temps plaiderait également en faveur d'un mécanisme de photooxygénation. Par ailleurs, le tableau 4 montre que les dérivés chlorés apparaissent là aussi postérieurement aux dérivés oxygénés, particularité mieux expliquée par l'intervention de l'oxygène singulet.

Dans cette hypothèse, le calcul nous a permis d'accéder aux valeurs des constantes $k = 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ et $k_0 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$.

2.3 Interaction éthylène-chlore: Le suivi de la variation de la teneur en éthylène s'avère irréalisable en couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse, ce composé s'échappant avec l'air, lors du pompage.

Les courbes de la figure 3 traduisent l'évolution de deux dérivés d'interaction: le dichloro-1,2 éthane et le chloroéthanal, ce dernier pouvant provenir, soit de l'évolution directe de l'éthylène, soit de l'évolution du dichloroéthane.

Nous rejetons l'intervention de l'oxygène singulet sur l'éthylène pour expliquer la formation du chloroéthanal car la première étape de processus réactionnel conduirait à un dioxétane (dans le cas de l'éthylène, l'hydroperoxyde étant très favorisé) dont l'évolution ultérieure ne pourrait aboutir qu'au glyoxal ou au formaldéhyde, produits non décelés.

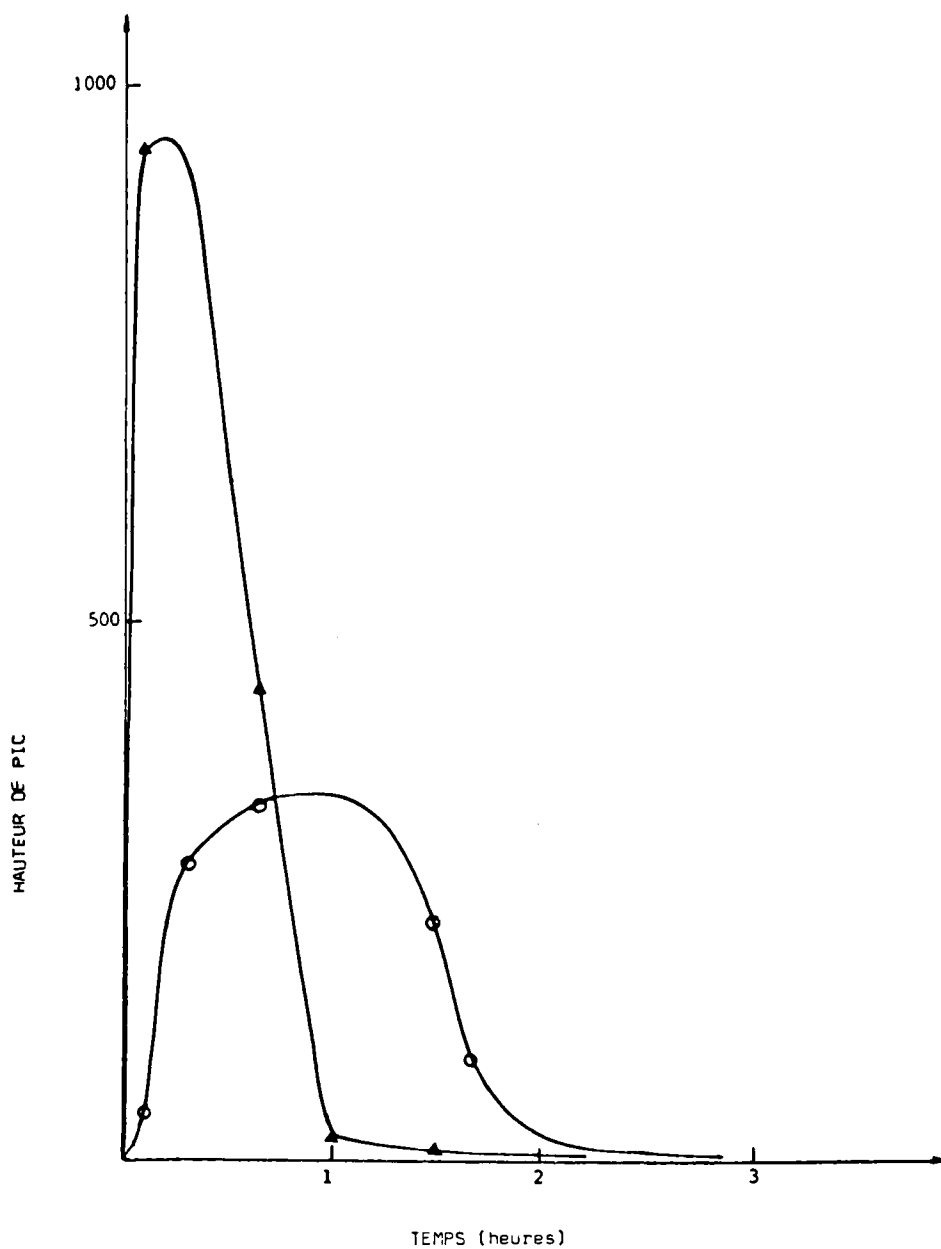


Figure 3 Interaction éthylène (25 vpm)—chlore (25 vpm), avec irradiation. ▲ dichloro-1,2 éthane; ○ chloroéthanal.

Une méthode de calcul comparable à celle que nous avons utilisée pour les hydrocarbures aromatiques, prenant en compte les étapes réactionnelles les plus probables, nous a conduit aux résultats suivants:

(a) Une hypothèse basée sur l'intervention du chlore radicalaire, à partir de l'éthylène se traduit par l'expression suivante de la vitesse d'apparition de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHO}$:

$$v = \frac{d[\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHO}]}{dt} = K_v[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2] - k[\text{H}_2\text{CCl}-\text{CHO}].$$

(b) Une hypothèse basée sur la participation de l'oxygène singulet, à partir du dichloro-1,2 éthane, aboutit à une expression de la forme:

$$v = \frac{d[\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHO}]}{dt} = KA(e^{-kt} - e^{at}) - k[\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHO}].$$

Notons qu'un mécanisme faisant intervenir le chlore radicalaire, à partir du dichloro-1,2 éthane conduirait à une expression similaire.

Or, la courbe correspondant à une telle équation passe par un maximum avant de décroître et tendre vers 0.

Par ailleurs, comme le chloroéthanal apparaîtrait ici secondairement après la formation d'un dérivé de l'éthylène, la tangente de la courbe à l'origine devrait tendre vers l'horizontalité.

Au contraire, l'expression de la vitesse de formation du chloroéthanal obtenue à partir de l'interaction initiale entre l'éthylène et le chlore radicalaire, devrait être représentée par une courbe cinétique présentant une tangente à l'origine oblique comparable à celle du dichloro-1,2 éthane, ce qui n'est pas le cas (figure 3).

Par conséquent les résultats expérimentaux sont en meilleur accord avec un des chemins réactionnels permettant l'accès au chloroéthanal à partir du dichloro-1,2 éthane plutôt qu'à partir de l'éthylène. Nous ne pouvons pas déterminer une priorité mécanistique (entre l'hypothèse radicalaire et la photooxygénation), d'autant moins que, lors de l'interaction chlore-éthylène, les produits chlorés sont décelés aussi rapidement que les produits oxygénés (tableau 5), contrairement à ce que nous avons observé sur les hydrocarbures benzéniques alkylés.

IV. CONCLUSION

La mise au point de méthodes de prélèvements spécifiques, et l'utilisation d'une méthode analytique hautement performante, nous ont permis de mener à bien des études d'interactions entre le chlore et divers hydrocarbures gazeux, à l'état de traces, sous irradiation U.V., en présence d'air synthétique.

C'est ainsi que nous avons pu déceler et identifier un certain nombre de produits secondaires, issus de réactions d'oxydation et de chloration, en remarquant que dans le cas des hydrocarbures aromatiques la formation de dérivés oxydés précède celle des dérivés chlorés.

Nos résultats sont très voisins de ceux obtenus par Hanst *et al.*¹² qui ont étudié les interactions chlore-toluène en atmosphère simulée. Ces auteurs ont pu mettre en évidence, par spectroscopie infra-rouge, des intermédiaires peroxydiques de court temps de vie. En ce qui nous concerne, un grand nombre de produits analysés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse s'expliquent bien par l'évolution de ces mêmes intermédiaires.

Par ailleurs, les études cinétiques concernant la formation des dérivés aldéhydiques à partir du toluène et du para-xylène ont permis d'avancer l'hypothèse d'un processus réactionnel prenant en compte l'intervention de l'oxygène singulet, de préférence à celle d'un mécanisme purement radicalaire.

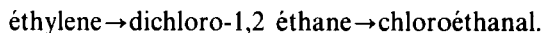
Eisenberg *et al.*¹³ (Ref. 13 et références citées) ont déjà suggéré la possibilité de formation de $O_2(^1\Delta g)$ aussi bien que de $O_2(^1\Sigma g^+)$ par absorption directe de radiations par l'oxygène à l'état fondamental.

Si, à l'heure actuelle, dans le domaine de la chimie troposphérique, les réactions de photooxygénation sont bien expliquées par l'intervention de radicaux $\cdot OH$ ¹⁴⁻¹⁷, nos propres conditions réactionnelles (illumination intense, grande réactivité du chlore, concentrations en réactifs supérieures à celles de l'atmosphère réelle), rendent plausible la formation de l'oxygène singulet dans le mélange réactionnel.

En ce qui concerne la formation du chloroéthanal, premier dérivé oxychloré obtenue à partir de l'éthylène, plutôt qu'un trajet direct:



les résultats cinétiques ont plaidé en faveur d'un mécanisme faisant intervenir de préférence les réactions successives:



Dans ce dernier cas, nous n'avons toutefois pas pu trancher entre le processus radicalaire et la photooxygénation: pour préciser les mécanismes mis en jeu dans ce type de réactions, il serait en effet nécessaire de mieux cerner l'évolution du mélange réactionnel lors des tout premiers instants, ce que notre technique ne permet pas de réaliser actuellement. C'est pourquoi nous nous proposons de suivre l'évolution de la teneur en chlore à l'aide d'une sonde électrochimique adaptée.

Ce type de travail, au cours duquel la mise en oeuvre de techniques analytiques sophistiquées permet d'accéder à la détection d'un grand nombre de produits, vient en complément des études spécifiques réalisées dans d'autres laboratoires¹⁷⁻¹⁹ sur une réaction élémentaire déterminée, et contribue donc à mieux comprendre les mécanismes d'évolution des hydrocarbures en tant que polluants de l'atmosphère.

Des études analogues incluant des particules de nature diverse semblant présenter un caractère catalytique intéressant, sont actuellement conduites au laboratoire et feront l'objet d'un rapport ultérieur.

The purpose of this work was to study the interactions between chlorine and some hydrocarbons, such as toluene, xylene, ethylene, isobutene or octane in a smog chamber.

Our experiments have been carried out in the following conditions—dry pure air N 48 from Air Liquide, strong irradiation, agitation—which enabled us to detect and analyse secondary products.

In this case, we have used a technique of adsorption on a stationary phase, followed by an analysis of the above products by means of gaseous-phase chromatography, coupled with mass-spectrometry.

Sequential sampling enabled us to measure the concentration of initial reactants and secondary products.

Thus, it became then possible to suggest reaction mechanisms implying different hypothesis—radical-ary oxydation or photooxydation.

A kinetic study has been approached to confirm the above mentioned mechanisms.

KEY WORDS: Atmospheric pollutants, interactions hydrocarbons–chlorine, simulation chamber, radicals, singlet oxygen, kinetic in gas-phase.

Bibliographie

1. P. Foster, M. Laffond, R. Perraud, P. Baussand and V. Jacob, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **28**, 105 (1987).
2. C. W. Louw and J. F. Richards, *Atmos. Environ.* **11**, 703 (1977).
3. L. Van Vaeck and K. Van Cauwenberghe, *Atmos. Environ.* **12**, 229 (1978).
4. A. Winer, K. R. Darnall, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.* **13**, 822 (1979).
5. P. B. Shephon, T. E. Kleindienst, F. O. Edney, G. R. Namie and J. H. Pittman, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 249 (1985).
6. A. C. Lloyd, R. Atkinson, F. W. Lurmann and B. Nitta, *Atmos. Environ.* **17**, 1931 (1983).
7. S. Hatakeyama, T. Tanonaka, J. Weng, H. Bandow, H. Takagi and H. Akimoto, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 935 (1985).
8. F. Sakamari, M. Okuda, H. Akimoto and H. Yamazaki, *Environ. Sci. Technol.* **16**, 45 (1982).
9. F. De Wiest, *Atmos. Environ.* **12**, 1705 (1978).
10. R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts, *J. Phys. Chem.* **86**, 4563 (1982).
11. M. Laffond, P. Foster, R. Massot and R. Perraud, *Atmos. Environ.* **19**, 1277 (1985).
12. P. L. Hanst and B. W. Gay, Jr., *Atmos. Environ.* **17**, 2259 (1983).
13. W. C. Eisenberg, K. Taylor and J. Veltam, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1104 (1982).
14. R. A. Cox and R. G. Derwent, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 57 (1980).
15. P. Carlier, H. Hannachi and G. Mouvier, *Atmos. Environ.* **20**, 2079 (1986).
16. T. Isubuki and K. Takenchi, *Atmos. Environ.* **20**, 1711 (1986).
17. R. Atkinson, S. M. Aschmann and A. M. Winer, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1123 (1987).
18. M. W. Gery, D. L. Fox, R. M. Kamens and L. Stockbuser, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 339 (1987).
19. R. Atkinson, J. Arey, B. Zielinska and S. M. Aschmann, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1014 (1987).