

■ Les indicateurs de la pollution photochimique. La mesure des composés azotés

P.E. Perros et T. Marion

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris 7 et 12, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

The number of photochemical pollution periods considerably increased during the last few years. The study of this kind of pollution is generally based on the observation of ozone and nitrogen oxides concentration levels. So, the measurement of photochemical pollution indicators becomes essential to better understand the involved phenomena, and at the end to enable its reduction control and strategy. In this paper, we focus on the measurements of nitrogen compounds (NO_x , PAN, HNO_3).

Quels sont les phénomènes observés ?

L'observation montre que la capacité oxydante de la troposphère s'est profondément modifiée au cours du 20^{ème} siècle

[1]. Cette évolution se manifeste aux différentes échelles spatiales, en particulier :

Aux échelles locales et régionales : dans la basse troposphère, à proximité des sources intenses d'émission de pré-curseurs, des maxima de pollution oxydante (ozone en particulier) sont fréquemment observés lors de conditions anticycloniques (faible dispersion, ensoleillement important) en particulier dans le panache des zones urbaines et industrielles. Ces augmentations de la teneur en ozone et des photooxydants associés ont notamment un impact sur la santé.

Aux échelles régionales : des pointes d'ozone sont régulièrement observées les après-midi en période estivale, même dans des zones réputées peu polluées et bien ventilées. L'impact principal est alors une diminution du rendement des productions agricoles.

À l'échelle globale : loin des sources primaires (par exemple milieu de l'océan ou troposphère libre), les observations des stations de fond ou des campagnes aéroportées montrent que la capacité oxydante de la troposphère a

également été modifiée. On enregistre notamment depuis 100 ans, et surtout au cours de ces trente dernières années, une croissance rapide de la concentration de l'ozone dans les latitudes moyennes de l'hémisphère nord. À la fin du siècle dernier, le niveau troposphérique de fond en ozone était de l'ordre de 10 – 15 ppb. Il est aujourd'hui de 45 – 50 ppb, avec un accroissement de l'ordre de 1 à 2 % par an. Cette augmentation de l'ozone troposphérique pourrait avoir une contribution significative (de l'ordre de 15 – 20 %) dans l'effet de serre additionnel.

L'ensemble de ces perturbations sont particulièrement mises en exergue dans un récent rapport de l'Académie des Sciences [2].

Le rôle des composés azotés dans les processus de production d'ozone

Ces évolutions aux différentes échelles ont une origine commune. Il est maintenant bien connu que la production des photooxydants dans la troposphère est le résultat de l'oxydation des composés organiques volatils (COV) – principalement des hydrocarbures (RH) – en présence des oxydes d'azote NO et NO₂ (NO_x). Les oxydes d'azote jouent un rôle clé dans ce processus. En effet, selon leurs concentrations, ils conditionnent les rapports de branchement entre réactions compétitives. Ils gouvernent ainsi l'intensité de la production, voire de la destruction, de l'ozone troposphérique. L'évaluation de la production d'ozone dépend donc de notre connaissance de la distribution des composés azotés dans l'atmosphère. Les principaux mécanismes de ces chaînes d'oxydation sont brièvement rappelés sur la figure 1.

Les réactions chimiques mises en jeu sont **des réactions en chaînes** initiées par le radical OH°. Ce radical est ainsi le réactif clé du processus de production d'ozone. Il est produit par des réactions photochimiques mettant en jeu principalement l'ozone et les aldéhydes (réaction d'initiation). Ce radical OH° réagit avec un hydrocarbure (RH) pour conduire à un nouveau radical (RO₂°). En présence de NO, ce radical

peroxyde va permettre l'oxydation rapide du NO en NO₂, RO₂° étant quant à lui converti en radical RO°. L'évolution de RO° conduit à un aldéhyde (RCHO) et au radical HO₂°. Pour terminer le cycle, HO₂° réagit avec NO pour reformer le radical OH° initial et une molécule de NO₂. Au cours de ce cycle, les deux molécules de dioxyde d'azote formées vont rapidement se photolyser en présence d'oxygène pour conduire à deux molécules d'ozone.

On constate que lors de ce processus les hydrocarbures sont dégradés en espèces plus oxydées (aldéhydes).

En zone urbaine et périurbaine (milieux riches en NO_x) il ressort que pour des concentrations en NO_x supérieures à quelques ppb, la régénération du radical OH° est quasi-totale. Dans ces conditions, pour chaque tour du cycle —, on constate que deux molécules d'ozone sont produites. Le radical OH° est recyclé et va pouvoir réagir avec un nouvel hydrocarbure (RH) pour produire deux nouvelles molécules d'ozone et ainsi de suite...

Dans ces conditions les réactions de recombinaison entre radicaux peroxydes (RO₂° et HO₂°) sont minoritaires. L'évolution du système est alors fonction du rapport de branchement entre les réactions RH + OH° et NO₂ + OH° : la production d'ozone est fonction du rapport COV/NO_x, de la spéciation des COV (notamment à travers la distinction de leur réaction avec OH°), de l'efficacité des sources de radicaux (donc de l'ensoleillement).

La notion **d'indicateurs de pollution photochimique** revêt, en fait, une double signification. Le problème ne se pose pas de la même façon selon que l'on s'intéresse à un aspect sanitaire ou un aspect interprétatif et mécanistique. Dans le premier cas on se doit de surveiller les composés ayant un impact sur la santé de la population. On s'intéressera donc essentiellement aux composés irritants (O₃, NO₂, PAN, aldéhydes, acide nitrique). Dans le second cas on se doit de mesurer les principales espèces chimiques stables intervenant dans le processus de production d'ozone apparaissent clairement sur la figure 1. C'est la mesure de l'ensemble de ces espèces (O₃, NO, NO₂, PAN, HNO₃, hydrocarbures, composés carbonylés) qui permet de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et en particulier de préciser les rapports de branchement des réactions dans une atmosphère réelle. Ces composés vont donc servir aussi d'indicateurs de la pollution photochimique.

La mesure des composés azotés

Les niveaux de concentrations des composés azotés peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeurs suivant le type d'atmosphère considérée. Le tableau I donne une indication des niveaux rencontrés.

La mesure des oxydes d'azote

Les premières techniques de mesure utilisées pour la détermination des teneurs atmosphériques en oxydes d'azote étaient basées sur des analyses colorimétriques [3]. La méthode de détection actuellement la plus utilisée pour la mesure troposphérique des oxydes d'azote est basée sur la réaction de chimiluminescence du monoxyde d'azote avec l'ozone [4,5]. Le dioxyde d'azote peut également être

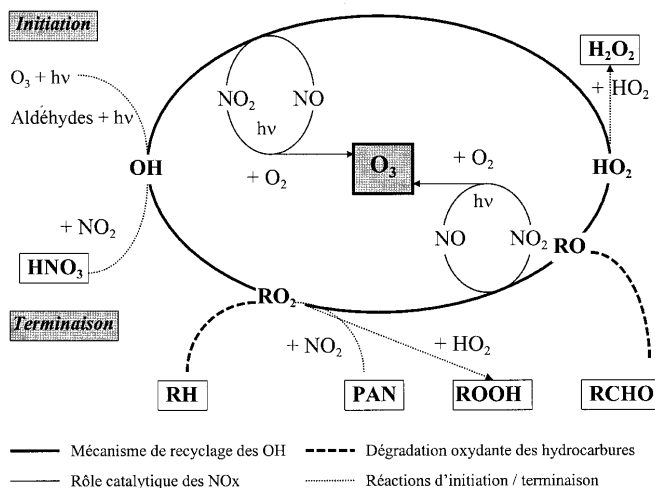


Figure 1. Mécanisme simplifié de production de l'ozone troposphérique.

Tableau I. Niveaux de concentration (ppb) dans divers types d'atmosphère.

Polluant	Eloignée	Rurale	Pollution moyenne	Pollution forte
NO	< 0.05	0.05 – 20	20 – 1000	100 – 2000
NO ₂	< 1	1 – 20	20 – 200	20 – 500
PAN	< 0.05	0.1 – 3	2 – 10	5 – 50
HNO ₃	0.03 – 0.1	0.1 – 4	1 – 10	10 – 50

mesuré en utilisant une autre réaction de chimiluminescence entre le NO₂ et le luminol [6]. D'autres méthodes, plus récemment appliquées à la détection des oxydes d'azote troposphériques, s'appuient sur des mesures optiques comme le DOAS. Cette technique sera développée par ailleurs dans le présent dossier.

L'analyse par chimiluminescence NO + O₃ permet une mesure spécifique du NO [5]. Le dioxyde d'azote peut être évalué par cette technique après conversion en NO. Nous verrons, par la suite, que cette conversion peut donner, dans certains cas, des résultats erronés pour NO₂ [7].

La réaction de chimiluminescence s'appuie sur la réaction : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$.

De l'ozone, généralement généré par décharge électrique dans de l'air sec ou de l'oxygène pur, est ajouté à l'air à analyser et réagit avec le monoxyde d'azote contenu dans l'échantillon. Le dioxyde d'azote est formé dans un état excité, NO₂*. Son retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon : $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + \text{hv}$.

L'émission de photons est directement proportionnelle au contenu en NO de l'échantillon, à condition que l'ozone ajouté soit en excès. Cette émission de lumière est analysée par un photomultiplicateur. Le signal est alors amplifié puis converti en concentration par l'intermédiaire d'un coefficient d'étalonnage. Celui-ci est calculé à partir de l'analyse d'un gaz étalon.

Les analyseurs les plus courants possèdent une limite de détection voisine de 1 ppb. Ils permettent une détermination correcte des concentrations de NO en site urbain ou semi-urbain. En site rural les concentrations en NO_x sont généralement inférieures à 1 ppb. Il convient alors d'utiliser une autre génération d'analyseur possédant une meilleure limite de détection (30 ppt). Cette amélioration de la sensibilité est obtenue grâce à plusieurs aménagements analytiques. Ceux-ci sont relatifs à la géométrie du réacteur, à la température du tube photomultiplicateur et à la pression du réacteur. La génération d'ozone à partir d'oxygène pur accroît également la sensibilité.

Plusieurs principes de **conversion du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote** peuvent être mis en oeuvre. Cette conversion s'effectue généralement selon une voie thermique. L'échantillon passe dans un four en acier inox, où il règne une température d'environ 600 °C, ou sur un catalyseur au molybdène, chauffé à 350 °C. Cependant, la conversion ainsi opérée n'est pas spécifique au dioxyde d'azote. D'autres composés azotés comme le PAN, HNO₃ et d'autres

nitrates organiques sont en effet réduits d'une façon non négligeable en NO [8]. L'utilisation de ce type de convertisseur induit une erreur sur la mesure de NO₂ d'autant plus importante que la concentration des espèces interférentes est grande. L'interférence est particulièrement importante dans les zones éloignées des sources primaires de NO et en particulier en zone rurale. De plus, pendant les épisodes de pollution des effets mémoires peuvent apparaître, principalement en raison des propriétés d'adsorption de l'acide nitrique [9].

Le passage de l'échantillon sur sulfate ferreux cristallisé permet également une réduction du NO₂ en NO. Cette technique de conversion n'est pas spécifique au seul NO₂. Des espèces azotées comme le PAN et l'acide nitreux interfèrent lors de la conversion du NO₂ en NO [10–12]. De plus, un effet de mémoire, pouvant être important, accompagne ce type de conversion [8].

La méthode de conversion du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote la plus spécifique est la photolyse à des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm [7,13]. L'acide nitreux, HNO₂, au vu de son spectre d'absorption, est le seul composé azoté atmosphérique susceptible de produire une interférence. Cependant, la faiblesse relative de l'abondance de l'acide nitreux par rapport au dioxyde d'azote rend cette interférence négligeable.

L'analyse par chimiluminescence NO₂ + luminol permet une mesure directe du NO₂. L'émission de lumière résultant de la réaction de chimiluminescence est directement proportionnelle à la concentration de NO₂. La limite de détection pour ce type de détecteur peut descendre à quelques ppt. L'inconvénient principal de cette méthode réside dans l'interférence avec l'ozone et le PAN [6]. Cette interférence devient importante en site rural pour des concentrations en NO₂ < 1 ppb. Dans ce cas un piège à ozone est proposé.

PAN

Le nitrate de peroxyacétyle (PAN) joue un double rôle en pollution photochimique. Il présente d'une part un impact sanitaire reconnu [14]. Il permet, d'autre part, de transporter l'azote réactif sur de grandes distances puis, lors de sa décomposition thermique, de libérer du NO₂ qui générera de nouvelles molécules d'ozone. Il joue ainsi le rôle de réservoir d'azote [14].

La méthode actuellement reconnue pour la mesure du PAN est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD) [14]. D'autres détecteurs peuvent également être utilisés (chimiluminescence). Il est également possible de doser le PAN par spectroscopie infrarouge, cependant c'est une technique qui n'est pas facilement utilisable sur le terrain.

Les premières analyses étaient réalisées sur des colonnes remplies de type Carbowax 600 ou QF1 sur Chromosorb. La durée d'analyse du PAN est de l'ordre de 15 minutes. Actuellement, la tendance est à l'utilisation de colonnes capillaires qui offrent une meilleure sensibilité et une meilleure précision. Elles permettent, en outre, de diminuer les temps de rétention du PAN. Celui-ci est alors moins

exposé à la décomposition thermique lors de sa séparation grâce à un transit plus court dans la colonne et à des interactions plus faibles avec la phase stationnaire.

Deux principaux types de détecteurs sont utilisés :

- *Le détecteur à capture d'électrons (ECD)* est très spécifique. Couplé à la chromatographie, il permet de quantifier le PAN avec une limite de détection pouvant atteindre 5 ppt.
- *Un analyseur d'oxydes d'azote* permet de détecter les différents composés séparés par la colonne chromatographique après leur décomposition thermique. Le PAN est ainsi converti en NO et peut alors être analysé par chimiluminescence. Il peut également être converti en NO₂ et analysé avec un détecteur au luminol. La limite de détection est celle du détecteur d'oxyde d'azote utilisé et varie entre 10 ppt à 1 ppb. Ce type de détecteur est souvent utilisé pour calibrer d'autres détecteurs comme des ECD.

Le principal problème dans la mesure du PAN dans l'air est incontestablement sa calibration. L'analyse du PAN avec un analyseur d'oxydes d'azote est effectuée en calibrant simplement avec des concentrations connues de NO (ou NO₂). Par contre, pour calibrer un appareil GC-ECD, il faut préparer des échantillons de PAN, liquides ou gazeux, de concentration connue.

La calibration du PAN en phase gazeuse est basée sur la génération de concentrations connues de PAN en phase gazeuse. La synthèse photochimique fait intervenir l'acétone et le NO ou le NO₂ en présence d'air [15].

La calibration du PAN en phase liquide nécessite de synthétiser un échantillon de PAN par nitrification de l'acide peracétique [16]. La concentration de ces échantillons est déterminée à l'aide des ions acétates et nitrites formés lors de l'hydrolyse du PAN dans une solution basique [17]. L'analyse des ions nitrites peut être effectuée soit par colorimétrie en utilisant la méthode de Saltzman [3] soit par voltamétrie cathodique [18]. La chromatographie d'ions permet de déterminer simultanément la concentration des ions nitrites et des acétates issus de l'hydrolyse du PAN.

Acide nitrique

Depuis plus d'une décennie diverses techniques de mesure de l'acide nitrique ont été développées. Il faut cependant préciser que la détection de niveaux de concentration de l'ordre du ppb n'est pas encore du domaine de la routine. Aussi, jusqu'à présent, aucune de ces techniques ne satisfait pleinement les critères de sensibilité, de précision et de commodité d'utilisation.

Les premières mesures d'acide nitrique en basse atmosphère ont été effectuées par micro-colorimétrie par Miller et Spicer en 1975. Cette technique colorimétrique a été par la suite améliorée par divers auteurs [19].

La filtration reste la méthode la plus simple à mettre en place. Elle consiste en l'échantillonnage de l'air à analyser au travers un certain nombre de filtres en série. En général, on place un préfiltre en Téflon en amont pour collecter les aérosols, puis on fait passer l'échantillon d'air dans des

filtres conçus pour retenir certaines espèces chimiques, de manière sélective.

Pour collecter l'acide nitrique, divers types de filtres sont employés :

- *les filtres en cellulose imprégnés de chlorure de sodium*, type « Whatman 41 » ou « Duralon » (Millipore Corp.). Leur efficacité est de 97 % environ. Ils sont spécifiques de l'acide nitrique. Ils ne présentent pas d'interférences avec NO₂ (seulement 0,1 à 0,8 % d'adsorption) et le PAN [20] ;
- *les filtres nylon* qui ont une efficacité de piégeage supérieure à 95 % [20,21] ;
- *les filtres de cellulose imprégnés d'hydroxyde de tetrabutyl ammonium*. Ces filtres absorbent toutes les espèces acides.

Les techniques de piégeage par filtration demandent un temps d'échantillonnage très long, pouvant atteindre plusieurs heures. Elles nécessitent de nombreuses manipulations avant l'analyse (lavage, traitements divers). L'analyse se fait essentiellement par chromatographie liquide ou par colorimétrie.

Une autre technique de prélèvement est basée sur le **dénudeur**. Celui-ci est constitué d'un tube dont la paroi intérieure est recouverte d'une couche d'adsorbant. L'air à analyser passe au travers le dénudeur et par diffusion, les molécules de gaz vont s'adsorber sur les parois pour y être retenues. Les particules d'aérosols, au contraire, parce qu'elles ont un faible coefficient de diffusion, passent dans le dénudeur sans être altérées. Cette méthode permet une bonne séparation entre particules et molécules gazeuses dans l'air échantillonné, mais pose quelques problèmes d'interférence. Les temps d'échantillonnage sont longs car les dénudeurs nécessitent de faibles débits (régime laminaire). Pour le piégeage de l'acide nitrique, les dénudeurs sont recouverts d'adsorbants tels que NaCl, NaF, ou Na₂CO₃. On utilise aussi quelques fois des dénudeurs en nylon. Après l'échantillonnage les dénudeurs doivent être lavés à l'eau distillée ce qui permet de récupérer l'acide nitrique sous forme de nitrates qui seront dosés par chromatographie liquide ionique ou par colorimétrie [23].

Les dénudeurs ont l'inconvénient de demander des temps d'échantillonnage longs et surtout de nombreuses manipulations avant analyse (lavage, dosage, redéposition d'adsorbant neuf...). Aussi, les **thermodénudeurs** sont-ils plus avantageux, car ils ne nécessitent pas de lavage ni de reconditionnement des parois. Le principe des thermodénudeurs est basé sur la séparation et l'enrichissement de l'espèce à mesurer sur l'adsorbant à une température donnée. Par chauffage ultérieur, l'espèce adsorbée est libérée et convertie en une autre espèce plus facilement détectable. Des thermodénudeurs recouverts d'acide tungstique sont utilisés pour l'adsorption par chimisorption d'HNO₃. Ensuite, l'acide nitrique est désorbé thermiquement sous forme de NO et dosé par chimiluminescence. Ce type de thermodénudeur a une efficacité de 93 à 98 % pour l'acide nitrique [22].

Deux **techniques spectroscopiques** sont utilisées pour la détection de l'acide nitrique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, permet la mesure du spectre d'absorption de l'air entre 600 et 3200 cm⁻¹ sur un trajet optique de l'ordre du kilomètre. L'acide nitrique est caractérisé par

plusieurs bandes d'absorption sur le spectre à $896,1 \text{ cm}^{-1}$ et à 1325 cm^{-1} par exemple. Ce type de spectromètre permet une détection de l'ordre du ppb [21].

On utilise aussi des techniques de spectrométrie à laser ajustable, TDLAS. La détection de l'acide nitrique s'obtient en réglant le laser à 1720 cm^{-1} . Des difficultés sont rencontrées pour la détection d' HNO_3 , car les parois des lignes d'échantillonnage et de la cellule optique doivent se conditionner pendant près de 30 minutes en fonction de la température, de l'humidité et de la concentration d' HNO_3 [21].

Joseph et Spicer, en 1978, sont les premiers à avoir utilisé un analyseur d'oxyde d'azote commercial pour le dosage de l'acide nitrique. Cette technique d'analyse par **chiluminescence** est en relativement facile à mettre en œuvre lorsque l'on dispose d'un analyseur d'oxyde d'azote. Elle est caractérisée par sa rapidité de réponse, sa bonne sensibilité et par sa possibilité de détection en continu. L'acide nitrique est converti en NO par passage dans un four catalytique (or, molybdène) porté à haute température, puis détecté par chiluminescence. La mesure proprement dite est réalisée par différence entre deux voies dont l'une est précédée d'un système de piégeage de l'acide nitrique (filtre ou dénudeur).

Conclusion

L'occurrence d'apparition d'épisodes de pollution photochimique est en augmentation considérable depuis quelques années. Chaque été des alertes de niveaux 2 et 3 sont déclenchées en France. Elles sont toutes fondées sur une augmentation des niveaux d'ozone ou de dioxyde d'azote. Il est clair que la surveillance des indicateurs ayant un impact sanitaire est indispensable pendant ces périodes de crise. En parallèle l'étude des processus responsables de la production et de la destruction photochimique de l'ozone connaît un essor important depuis ces dernières années. L'objectif est de comprendre les conditions d'apparition de concentrations élevées d'ozone à différentes échelles (locale, régionale et globale). Cette étude détaillée de la formation d'ozone et des photooxydants est nécessaire avant de mettre en place la stratégie de réduction la plus efficace. En effet, si chacune des deux familles de précurseurs (COV et NO_x) est susceptible de permettre une réduction de la production d'ozone, l'effet sera différent suivant le type de régime chimique de production. Si un précurseur limite la production, une réduction de ses émissions réduira effectivement la production d'ozone alors que la réduction de l'émission de l'autre précurseur aura un effet très limité.

La mesure des indicateurs de la pollution photochimique est indispensable afin d'avoir une meilleure compréhension

des phénomènes mis en jeu et pour permettre, à terme, un contrôle et une stratégie de réduction des épisodes de pollution photochimique.

Références

1. Marengo, A.; Gouget, H.; Nédélec, P.; Pagès, J. P.; Karcher, F. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 16617-16632.
2. L'Ozone Troposphérique, Compte Rendu de l'Académie des Sciences n°30, Technique et Documentation Ed., Paris, 1994.
3. Directive 92/72/CEE du 21 septembre 1992 (cf. Annexe 2 de la référence 2).
4. Salzman, B. *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1949.
5. Delany, A. C.; Dickerson, R. R.; Melchior, F. L.; Wartburg, A. *F. Rev. Sci. Instrum.* **1982**, *53* (12), 1899-1902.
6. Drummond, J. W.; Voltz, A.; Ehhalt, D. H. *J. Atm. Chem.* **1985**, *2*, 287-306.
7. Thomas, T. J.; Spicer, C. W.; Ward, G. F. *Atm. Env.* **1990**, *24A* (9), 2397-2403.
8. Fehsenfeld, F. C. et al. *J. Geophys. Res.* **1990**, *95* (D4), 3579.
9. Dickerson, R. R. *Atm. Env.* **1984**, *18* (12), 2585-2593.
10. Marion, T. Mesure des oxydes d'azote (NO_x) : Mise au point d'un convertisseur et optimisation de la ligne d'échantillonnage, DEA université Paris 12, 1994
11. Fehsenfeld, F. C. et al. *J. Geophys. Res.* **1987**, *92* (D12), 14710-14722.
12. Ridley, B. A. et al. *J. Geophys. Res.* **1988**, *93* (D12), 15803-15811.
13. Gregory G. L. et al. *J. Geophys. Res.* **1990**, *95* (D7), 10103-10127.
14. Kley, McFarland *Atm. Tech.* **1980**, *12*, 62-69.
15. Tsalkani, N. Le PAN dans la pollution oxydante, Thèse de Doctorat Université Paris 7, 1987.
16. Millard, F. Mise au point d'un analyseur de PAN pour des mesures aéroportées, DEA Université Paris 12, 1997.
17. Nielsen, T.; Hansen, A.; Thomsen, E. *Atm. Env.* **1982**, *16*, 2447-2450.
18. Nicsik, S.; Harking, J.; Mueller, P. *Atm. Env.* **1976**, *1*, 11-18.
19. Libert, Y. Continuous PAN Measurements, Operating conditions. Calibration technique, 1991, Report CEE for STEP-PAN Program.
20. Spicer, C. X.; Howes, J. E.; Bishop, T. A.; Arnold, L. H.; Stevens, R. K. *Atm. Env.* **1982**, *16*(6), 1487-1500.
21. Appel, B. R.; Sanhuesa, E.; Ishizaki, C. *Atm. Env.* **1981**, *15*(3) 283-290.
22. Anlauf, K. G.; Wiebe, H. A.; Tuazon, E. C.; Winer, A. M.; Mackay, G. I.; Schiff, H. I.; Ellestad, T. G.; Knapp, K. T. *Atm. Env.* **1991**, *25* A(2), 393-399.
23. Huebert, B. J.; Vanbramer, P. J.; Lebel, S. A.; Vay, A. L.; Torres, H. I.; Schiff, D.; Hastie, G.; Hübler, J. D.; Bradshaw, D. D.; Davis, B. A.; Ridley, M. A.; Carroll, M. O.; Rodgers, S. T.; Sandholm, S.; Dorris *J. Geophys. Res.* **1990**, *95*(D7), 10193-10198.
24. Sickles, J. E.; Perrino, C.; Allegrini, I.; Febo, A.; Possanzini, M.; Paur R. J. *Atm. Env.* **1988**, *22*(8), 1619-1626.