



Section 3
Devenir et comportement dans
l'environnement

Essai n° 316:
Phototransformation de produits
chimiques dans l'eau – Photolyse
directe

4 juillet 2023

Lignes directrices de l'OCDE pour
les essais de produits chimiques



LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Phototransformation de produits chimiques dans l'eau – Photolyse directe

DOMAINE

1. Cette Ligne directrice décrit des études de phototransformation dans l'eau afin de déterminer les effets potentiels du rayonnement solaire sur les polluants chimiques dans l'eau de surface. De telles études déterminent la cinétique, les produits, et les voies des produits de phototransformation résultant d'une photolyse aqueuse soit directe soit indirecte (par photosensibilisation ou réaction avec des produits transitoires oxydants). Cette Ligne directrice s'appuie sur des méthodes courantes et/ou proposées (références (1) - (11)) et sur la littérature appropriée concernant la photochimie aqueuse environnementale. Elle concerne la photolyse directe.

2. La Ligne directrice est divisée en un texte principal et un document supplémentaire

- Le texte principal décrit
 - le principe de l'étude
 - l'approche à plusieurs niveaux (Niveau 1 : examen théorique ; Niveau 2 : étude expérimentale)
 - applicabilité de la Ligne directrice d'essai, critères de qualité et matériaux d'essai
 - réalisation de l'étude de photolyse directe
 - présentation des résultats
- Les documents supplémentaires contiennent
 - Annexe 1 : un glossaire de définitions
 - Annexe 2 : les symboles et unités
 - Annexe 3 : la dérivation de certaines équations choisies
 - Annexe 4 : la préparation de milieux d'essai
 - Annexe 5 : une comparaison de rayonnements monochromatique et polychromatique
 - Annexe 6 : des exemples de montages expérimentaux
 - Annexe 7 : des exemples de calculs choisis

© OCDE, (2008).

L'OCDE autorise l'utilisation de ce contenu pour usage personnel, dans un but non commercial sans autorisation préalable, sous réserve de mention de la source. Toute utilisation à but commercial doit faire l'objet d'une autorisation écrite préalable de l'OCDE.

INTRODUCTION, IMPORTANCE ENVIRONNEMENTALE ET UTILISATION

3. Les polluants chimiques et/ou leurs produits de transformation, qui sont potentiellement susceptibles de photolyse directe, comprennent les polluants transportés vers l'eau de surface par décharge ponctuelle directe et/ou par ruissellement provenant de zones urbaines et/ou rurales. Les polluants chimiques dans l'eau de surface proviennent souvent également de la transformation d'autres produits chimiques par hydrolyse, photolyse et biotransformation.

4. La photolyse directe dans les eaux naturelles implique la transformation d'un produit chimique résultant de l'absorption directe d'un photon solaire (références (12) - (18)). La photolyse directe peut donc représenter une voie de dissipation importante pour certains polluants chimiques qui présentent une absorption de lumière significative au-dessus du seuil de 290 nm du rayonnement solaire à la surface de la terre.

5. La phototransformation directe de produits chimiques dans les étendues d'eau naturelles est un processus complexe qui dépend d'un certain nombre de facteurs tels que :

- (a) la structure chimique et le spectre d'absorption électronique du produit chimique ;
- (b) le rendement quantique de la réaction photochimique, défini comme la fraction de la quantité de réactant consommé ou de produit formé et la quantité de photons absorbés ;
- (c) l'irradiance photonique solaire à laquelle le produit chimique est exposé.

6. L'irradiance photonique solaire, à laquelle un produit chimique est exposé, dépend de nombreux facteurs notamment de la latitude, de la saison, et des propriétés physiques et chimiques de l'étendue d'eau (12) (18) (19) (20).

7. Les résultats des études de phototransformation dans l'eau sont utilisés conjointement avec les propriétés physiques du produit chimique et les données provenant d'autres études (hydrolyse abiotique ; biotransformation ; adsorption/désorption) pour faciliter l'évaluation de la transformation environnementale globale et du transport des polluants chimiques. Les résultats des études de phototransformation dans l'eau sont également utilisés pour faciliter le développement de données pour des modèles informatiques concernant le devenir environnemental et l'élaboration de protocoles pour mener d'autres études sur les milieux aquatiques en laboratoire et/ou sur le terrain.

PRINCIPE DE L'ÉTUDE

Domaine et approche

8. Cette partie de la Ligne directrice pour les essais est conçue pour apporter tout ou partie des données et/ou des informations suivantes en fonction des besoins spécifiques :

- Constantes de vitesse de photolyse directe pour des produits chimiques d'essai déterminées au laboratoire en utilisant un rayonnement de lampe à arc au xénon avec filtre ou de lumière solaire et extrapolées pour l'eau naturelle (une lampe à arc au xénon avec filtre pour éliminer un rayonnement < 290 nm sera désignée tout au long de la suite du document par lampe à arc au xénon avec filtre).
- La voie de transformation ainsi que les identités, les concentrations, et les vitesses de formation et de régression des produits de phototransformation résultant d'une photolyse directe.
- A titre facultatif, le rendement quantique et les constantes de vitesse de photolyse directe estimées résultantes pour des produits chimiques d'essai pour divers types d'étendues d'eau (définies par la profondeur et l'atténuation de la lumière), de saisons et de latitudes d'intérêt.

9. Cette Ligne directrice décrit une approche à plusieurs niveaux. Chaque niveau est déclenché par les résultats du niveau précédent. L'approche à plusieurs niveaux destinée aux essais de photolyse directe est représentée dans la Figure 1.

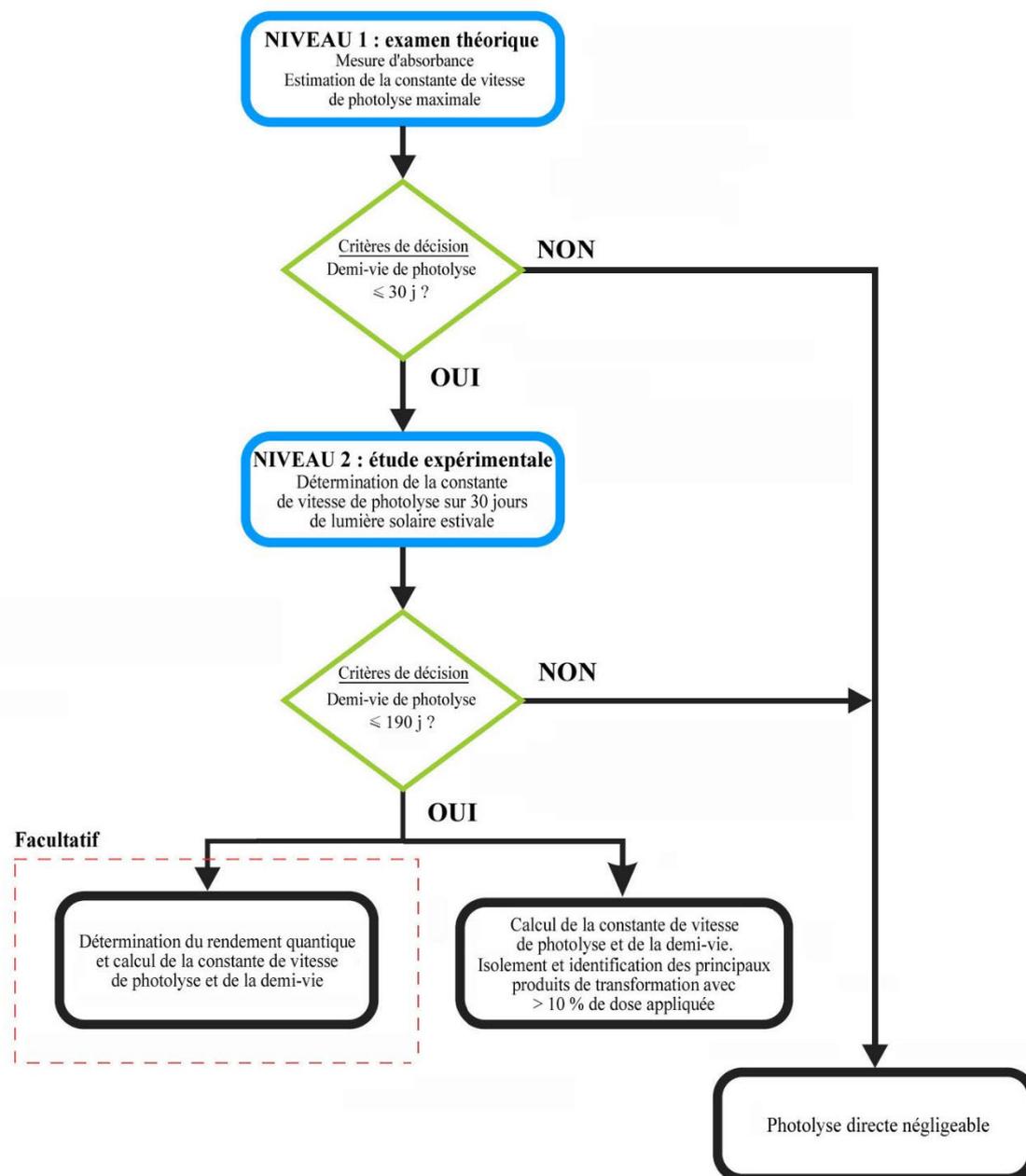


Figure 1 : Schéma d'essai proposé pour la photolyse directe. Une durée d'essai de lumière solaire estivale pendant 30 jours est définie comme 30 jours avec des périodes de lumière de 12 heures et d'obscurité de 12 heures.

Cinétique de premier ordre de photolyse directe

10. On suppose généralement que la vitesse de régression d'un produit chimique d'essai dans une étude de photolyse directe suit une cinétique de premier ordre (par exemple, les résultats en série en fonction du temps sont adaptés à un modèle de cinétique de premier ordre) :

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad 1$$

La forme intégrée de l'équation 1 est :

$$c = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad 2$$

La version transformée ln de l'équation 2 est :

$$\ln(c) = \ln(c_0) - k \cdot t \quad 3$$

La constante de vitesse de premier ordre est déterminée en utilisant une régression non linéaire pour adapter les résultats à l'équation 2 ou en utilisant une régression linéaire pour adapter les résultats à l'équation 3.

La demi-vie peut être déterminée en substituant la constante de vitesse de premier ordre dans l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 4$$

où

c	=	concentration du produit chimique d'essai au temps t [mol L ⁻¹]
c ₀	=	concentration initiale du produit chimique d'essai au temps t = 0 [mol L ⁻¹]
k	=	constante de vitesse de premier ordre [s ⁻¹]
t	=	temps [s]
t _{1/2}	=	demi-vie [s]

Note :

Habituellement, il convient d'utiliser les unités SI. Cependant, dans les équations proposées dans cette Ligne directrice, les unités pour les demi-vies, les constantes de vitesse de premier ordre et les irradiances photoniques sur une base numérique sont données (aux fins d'illustration) en d (jours/*days*), d⁻¹, et cm⁻² d⁻¹, respectivement. Néanmoins, d'autres unités de temps telles que des heures, h, ou des secondes, s, peuvent être utilisées tant qu'il existe une cohérence dans la même équation. La concentration est utilisée sous la forme abrégée pour indiquer la concentration d'une quantité de substance avec l'unité mol L⁻¹. Pour plus de clarté, la constante de vitesse de photolyse directe sera désignée par k_d pour toute la suite du document. Pour un récapitulatif des unités courantes utilisées dans cette Ligne directrice mais s'écartant du système SI, voir l'Annexe 2.

Photolyse directe

11. Pour subir une transformation par le biais d'une photolyse directe, une molécule chimique doit d'abord absorber un photon. L'absorption d'un photon par une molécule entraîne la transition d'un état électronique fondamental vers un état électroniquement excité de la molécule. Pour être absorbée par la molécule, l'énergie du photon (qui est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde) doit correspondre à la différence entre l'état électronique fondamental et l'état électronique excité éventuel de la molécule (12). Dans la plage des longueurs d'onde UV-Visible d'intérêt (290-800 nm), les énergies molaires photoniques se situent entre 150 kJ mol⁻¹ à 800 nm et légèrement plus de 400 kJ mol⁻¹ à 290 nm (11) (21).

12. L'absorption d'un photon est une condition nécessaire, mais souvent non suffisante, pour que la molécule subisse une transformation par photolyse directe (12) (14) (21). L'énergie absorbée doit tout

d'abord être suffisante pour provoquer la transformation par clivage de liaisons, réarrangement, oxydation ou réduction. Puis, pour former de nouvelles structures moléculaires, la phototransformation doit rivaliser avec d'autres processus de désactivation éventuels tels que l'extinction, d'autres processus sans rayonnement, et des processus radiatifs. En conséquence, la fraction des molécules excitées par le photon qui subissent réellement une phototransformation (*i.e.* le rendement quantique) est généralement bien inférieure à 1 (habituellement < 0.1 et parfois < 0.01) (14) (22). Les aspects mécanistiques des réactions de phototransformation au niveau moléculaire sont au-delà de la portée de cette Ligne directrice (voir la référence (23) pour d'autres informations).

13. On peut montrer que pour une solution optiquement diluée (absorbance décadique $A_\lambda < 0.02$ pour $\lambda \geq 290$ nm) d'un produit chimique dans de l'eau pure exposée à un rayonnement polychromatique au-dessus du seuil de 290 nm du rayonnement solaire à la surface de la terre, la constante de vitesse de photolyse directe (en supposant que le rendement quantique est indépendant de la longueur d'onde) est donnée par (12) (14) - (18) (voir l'Annexe 3, Dérivations d'équations choisies) :

$$k_d = 2.3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda \cdot I_{0\lambda} \quad 5$$

où :

k_d	=	constante de vitesse de photolyse directe [d^{-1}]
Φ	=	rendement quantique (indépendant de la longueur d'onde)
ϵ_λ	=	coefficient d'absorbance molaire décadique [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ
$I_{0\lambda}$	=	irradiance photonique, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ
l	=	longueur du trajet optique [cm]
D_{sys}	=	profondeur du système irradié [cm] = volume du système irradié/surface d'incidence

Note : Le terme (l/D_{sys}) dans l'équation s'annule approximativement pour des cellules de photolyse rectangulaires exposées à un rayonnement provenant d'une lampe à arc au xénon avec filtre et pour laquelle $D_{sys} = D_{cell}$. Cependant, ce ne serait pas vrai pour des cellules de photolyse cylindriques ou pour de quelconques cellules de photolyse exposées à un rayonnement solaire lorsque la longueur du trajet optique dépend, de manière plus compliquée, de D_{cell} . Des méthodes permettant de déterminer la longueur du trajet optique de cellules cylindriques exposées à une lampe à arc au xénon avec filtre sont présentées dans les références (12) et (17). Les déterminations du trajet optique en fonction de la profondeur du système, D_{sys} exposé à un rayonnement solaire sont étudiées dans les références (12) et (18). De plus, on notera que si le rendement quantique n'est pas indépendant de la longueur d'onde, il doit rester à l'intérieur du signe de sommation de l'équation 5. La détermination des coefficients d'absorbance molaire décadique est décrite en détail dans la Ligne directrice 101 de l'OCDE (Spectres d'absorption UV-VIS).

14. L'équation 5 est applicable aussi bien à un rayonnement solaire que de lampe à arc au xénon avec filtre. Cependant, l'équation suivante est souvent utilisée pour déterminer la constante de vitesse de photolyse directe pour des solutions optiquement diluées de produits chimiques d'essai dans de l'eau pure dans des cellules de photolyse ou près de la surface, dans de l'eau naturelle claire exposée à un rayonnement solaire (2) (12) (voir Annexe 3, Dérivations d'équations choisies) :

$$k_{d(\text{solaire})} = \Phi \sum_{\lambda=290}^{\lambda=800} \epsilon_\lambda \cdot L_\lambda \quad 6$$

où :

- $k_{d(\text{solaire})}$ = constante de vitesse de photolyse directe [d^{-1}]
 Φ = rendement quantique (indépendant de la longueur d'onde)
 ε_{λ} = coefficient d'absorbance molaire décadique [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ
 L_{λ} = irradiance photonique solaire quotidienne moyenne, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$] sur un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ

15. Les équations 1, 5 et 6 montrent que les cinétiques de photolyse directe sont théoriquement de premier ordre uniquement si l'irradiance photonique reste constante au cours du temps. Les irradiances photoniques provenant de lampes à arc au xénon avec filtre à une quelconque longueur d'onde donnée restent, en général, relativement constantes en fonction du temps. C'est l'un des principaux avantages de l'utilisation des lampes à arc au xénon avec filtre. Cependant, les irradiances photoniques solaires à une quelconque longueur d'onde donnée varient de manière cyclique sur des périodes de 24 heures. Néanmoins, les résultats obtenus à partir d'études menées à la lumière solaire naturelle (la constante de vitesse reflétant alors une moyenne sur toute la durée de l'étude) s'adaptent, en général, raisonnablement bien à un seul modèle de constante de vitesse de premier ordre. La raison en est que les variations de la constante de vitesse de premier ordre moyenne au cours du temps, tandis que l'étude progresse, sont en général relativement petites et non systématiques. Cela est particulièrement valable pour des études conduites pendant une à plusieurs semaines ou pendant 2 à 4 heures en milieu de journée. Cela peut ne pas s'avérer valable pour des études d'une durée de 4 heures à plusieurs jours ou pour celles qui durent plus de 30 jours.

Résumé de l'approche à plusieurs niveaux proposée pour la photolyse directe

1. Niveau 1 : examen théorique

16. Estimer une constante de vitesse de photolyse directe maximale possible pour le produit chimique d'essai près de la surface d'une eau naturelle claire comme suit. Mesurer les coefficients d'absorbance molaire décadique du produit chimique d'essai entre 290 nm et 800 nm, et utiliser une irradiance solaire tabulaire pour l'été et (de préférence) à 40° ou 50° de latitude sur le même intervalle de longueurs d'onde. Estimer une vitesse de photolyse directe maximale possible en faisant l'hypothèse que le rendement quantique dans l'équation 6 est égal à un et en substituant les coefficients d'absorbance molaire décadique et les valeurs d'irradiance solaire tabulaire, L_{λ} , dans l'équation 6 (2) (12). Déterminer la demi-vie correspondante. Si la demi-vie est > 30 j, on n'effectue pas d'autre travail de photolyse directe. Si la demi-vie est ≤ 30 j, entreprendre le Niveau 2 (étude expérimentale).

2. Niveau 2 : étude expérimentale

Détermination de la constante de vitesse de photolyse directe

17. Déterminer la vitesse de décroissance de la concentration du produit chimique d'essai et la constante de vitesse de photolyse directe correspondante dans de l'eau pure tamponnée exposée à une lampe à arc au xénon avec filtre (recommandé) ou à la lumière solaire. En utilisant ces données, estimer la demi-vie du produit chimique qui en résulte sous une lumière solaire estivale, tout près de la surface d'une étendue d'eau naturelle claire. Si cette demi-vie est > 190 j, ne pas effectuer d'autre travail sur la photolyse directe. Si cette demi-vie est ≤ 190 j, identifier les produits de transformation majeurs. A titre facultatif, déterminer en outre le rendement quantique.

Identification des produits de transformation majeurs

18. Déterminer la vitesse de formation et de décroissance des produits de phototransformation (si possible) du produit chimique d'essai dans de l'eau pure tamponnée exposée à une lampe à arc au xénon avec filtre (recommandé) ou à la lumière solaire. Isoler et identifier les produits de transformation majeurs. Dans cette Ligne directrice, les produits de transformation majeurs sont définis comme ceux qui représentent 10% (sur la base d'une quantité) du produit chimique d'essai appliqué dans un échantillon individuel à tout moment d'échantillonnage.

Détermination du rendement quantique et son utilisation pour estimer les constantes de vitesse de photolyse directe (facultatif)

19. Déterminer le rendement quantique pour une photolyse directe du produit chimique d'essai dans de l'eau pure tamponnée en utilisant un rayonnement monochromatique (12), un rayonnement artificiel polychromatique (8) ou la lumière solaire (2). La constante de vitesse de premier ordre pour une phototransformation directe et donc la durée de vie d'un produit chimique d'essai dans l'eau peuvent être calculées à partir du rendement quantique (18) (24). En conséquence, après détermination du rendement quantique, utiliser ce dernier comme donnée d'entrée pour des programmes informatiques tels que GCSOLAR¹ (18) ou ABIWAS² (19) (20) pour faciliter l'estimation des vitesses de photolyse directe et la demi-vie pour le produit chimique d'essai applicables à des types quelconques d'eaux de surface (définies par la profondeur et l'atténuation de lumière), de saisons et de latitudes d'intérêt (2).

APPLICABILITÉ DE LA LIGNE DIRECTRICE D'ESSAI

20. Cette Ligne directrice d'essai est applicable aux substances chimiques pour lesquelles on dispose de méthodes analytiques suffisamment exactes et précises et qui sont validées (si nécessaire). Si l'on a besoin de données concernant les produits de transformation, il faut également disposer de méthodes analytiques quantitatives adéquates.

21. Si un produit chimique d'essai non ionique est quelque peu sensible à l'hydrolyse, l'essai peut encore être applicable tant qu'on utilise un témoin obscur pour représenter la vitesse d'hydrolyse (2) (4) (5). Il convient, cependant, d'effectuer les essais de photolyse à un pH auquel la vitesse d'hydrolyse du produit chimique est minimisée (5) (25). Il faut que la constante de vitesse déterminée à partir des témoins obscurs soit identique à la constante de vitesse d'hydrolyse et puisse être soustraite de la constante de vitesse globale déterminée à partir des solutions irradiées pour donner la constante de vitesse de photolyse directe. Cependant, dans certains cas, le produit chimique d'essai peut subir une hydrolyse rapide (*i.e.* demi-vie d'hydrolyse < 1 j) dans la plage de pH 4 à 9, pertinente sur le plan environnemental, à 20-25 °C (26). Dans ces cas, l'étude de photolyse doit plutôt être effectuée sur le/les produit(s) d'hydrolyse majeur(s) ($\geq 10\%$ (sur la base d'une quantité) du produit chimique d'essai appliqué). Pour des produits chimiques d'essai non ioniques solubles dans l'eau et qui ne sont pas hydrolysés dans l'eau, on peut effectuer une photolyse dans de l'eau pure pour éviter d'éventuelles influences du tampon.

22. L'essai n'est pas applicable à des composés hautement volatils tels que des fumigants et certains solvants organiques. Cependant, dans certains cas, lorsque la constante de Henry du produit chimique d'essai et/ou des produits de transformation attendus peut indiquer la possibilité de vitesses de volatilisation assez substantielles à partir de l'eau, l'étude peut encore être applicable à condition de prendre

¹ La dernière version du programme GCSOLAR est disponible auprès de l'EPA Center for Exposure Assessment Modeling (CEAM) : <http://www.epa.gov/ceampubl/swater/gcsolar/index.htm>.

² La dernière version du programme ABIWAS est disponible auprès du Fraunhofer Institute for Molecularbiology and Applied Ecology, 57377 Schmallenberg, Allemagne.

des précautions. De telles précautions consistent à prévoir un espace libre minimal, une fermeture hermétique adéquate des cellules de photolyse pour minimiser les pertes de substances volatiles pendant l'étude (2) (4) ou un piégeage. Le piégeage des substances volatiles s'avère plus difficile, mais préférable, lorsqu'on utilise un échantillonnage sacrifié sur de nombreuses petites cellules de photolyse plutôt qu'un échantillonnage par fractions aliquotes sur un plus petit nombre de récipients d'essai beaucoup plus grands. Cependant, en disposant de l'équipement et du montage expérimental appropriés, cela peut être réalisé comme indiqué par Ruzo (27).

23. Des produits chimiques d'essai marqués ou non peuvent être utilisés pour mesurer la vitesse de phototransformation. Un matériel marqué est requis pour étudier la voie de phototransformation et pour établir un bilan massique. Le marquage au C^{14} est recommandé mais d'autres isotopes, tels que C^{13} , N^{15} , P^{32} , peuvent également convenir. Autant que possible, le marqueur doit être placé dans la/les partie(s) la/les plus stable(s) de la molécule³. La pureté chimique et radiochimique du produit chimique d'essai devra être au moins de 95%.

24. Avant de procéder à l'un quelconque des essais de phototransformation, il convient de rassembler les informations suivantes sur le produit chimique d'essai :

- (a) Solubilité dans l'eau [Ligne directrice 105 de l'OCDE]
- (b) Solubilité dans les solvants organiques
- (c) Pression de vapeur [Ligne directrice 104 de l'OCDE]
- (d) Constante de Henry⁴
- (e) Hydrolyse abiotique en fonction du pH [Ligne directrice 111 de l'OCDE]
- (f) Coefficient de partage n-octanol/eau [lignes directrices 107 et 117 de l'OCDE]
- (g) pKa(s) des substances ionisables [Ligne directrice 112 de l'OCDE]

Note : il faut que la température à laquelle les propriétés physiques du produit chimique citées ci-dessus ont été déterminées soit globalement de 25 °C ; il convient de mentionner les déviations de cette température.

25. Le coefficient de partage n-octanol/eau et la solubilité aqueuse fournissent quelque information sur la capacité du produit chimique d'essai à s'adsorber de manière significative sur les objets en verre et les réacteurs. Cependant, toute information supplémentaire sur la capacité d'adsorption du produit chimique d'essai sur les objets en verre doit être connue pour garantir que de telles caractéristiques seront prises en compte dans la préparation des objets en verre et des réacteurs destinés à l'étude.

26. Il convient de disposer d'une méthode analytique appropriée, dont l'exactitude, la précision et la sensibilité sont connues, pour la quantification et l'identification du produit chimique d'essai et de ses produits de phototransformation. Il convient également de connaître la limite de détection analytique pour le produit chimique d'essai et ses produits de phototransformation (voir paragraphe 30).

SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

27. Il convient d'utiliser des substances de référence pour la caractérisation et/ou l'identification des produits de phototransformation par des méthodes spectroscopiques et chromatographiques.

³ Par exemple, si le produit chimique d'essai contient un cycle, le marquage de ce cycle est requis ; si le produit d'essai contient deux ou plusieurs cycles, des études séparées peuvent être nécessaires pour évaluer le devenir de chaque cycle et pour obtenir une information appropriée sur la formation des produits de phototransformation.

⁴ La constante de Henry estimée à partir de la solubilité dans l'eau et de la pression de vapeur ou les constantes de Henry mesurées pour certains produits chimiques peuvent également être trouvées sur le site : <http://webbook.nist.gov/chemistry>

CRITÈRES DE QUALITÉ

Récupération

28. L'extraction et l'analyse d'échantillons au minimum dupliqués, immédiatement après l'addition du produit chimique d'essai, donnent une première indication de la reproductibilité de la méthode analytique et des récupérations initiales pour le produit chimique d'essai. Les récupérations aux étapes suivantes des expériences sont données par les bilans massiques respectifs obtenus avec du matériel marqué. Les récupérations devront se situer entre 90% et 110% pour des produits chimiques marqués et entre 70% et 120% pour des produits chimiques non marqués.

Reproductibilité et sensibilité de la méthode analytique

29. On peut vérifier la reproductibilité de la méthode analytique (en excluant l'efficacité d'extraction initiale) pour quantifier le produit chimique d'essai et les produits de phototransformation en exécutant une analyse en double du même extrait, incubé suffisamment longtemps pour que se forment des produits de phototransformation.

30. La limite de détection (LOD) de la méthode analytique pour le produit chimique d'essai et pour les produits de phototransformation devra être au moins de 10^{-7} mol L⁻¹ dans l'eau (en tant que produit chimique d'essai) ou 1% de la dose appliquée selon celle qui est la plus faible. Il convient également de spécifier la limite de quantification (LOQ).

Exactitude des données de transformation

31. L'analyse de régression de la concentration du produit chimique d'essai en fonction du temps donne l'information appropriée sur la fiabilité de la courbe de phototransformation et permet le calcul des limites de confiance pour des demi-vies (dans le cas d'une cinétique de premier ordre) ou des valeurs de DT50 et, le cas échéant, des valeurs de DT90.

MATÉRIELS POUR LES ESSAIS

Récipients pour les essais

32. Les tubes de quartz sont conseillés pour la photolyse des produits chimiques ayant une absorption appréciable à des longueurs d'onde inférieures à 340 nm. Les produits chimiques qui absorbent de manière notable à des longueurs d'onde supérieures à 340 nm peuvent être testés dans des tubes de borosilicate (2).

33. Tout le matériel en verre et tous les réacteurs/cellules de photolyse utilisés dans les études de photolyse doivent être stérilisés par passage à l'autoclave (2) (3) (4) (12) ou une quelconque autre méthode non chimique appropriée (2). Une stérilisation chimique n'est pas conseillée puisque les réactifs chimiques peuvent laisser les résidus qui pourraient absorber dans la région 290 à 800 nm et/ou se comporter comme des photosensibilisateurs.

Application du produit chimique d'essai

34. Le produit chimique d'essai doit être directement dissous dans les milieux aqueux à une concentration qui ne devra pas excéder la moitié de sa solubilité. Pour des produits chimiques d'essai ayant

une solubilité aqueuse faible, il est possible d'utiliser un cosolvant pour préparer la solution d'essai. Cependant, la quantité de cosolvant utilisée doit être aussi faible que possible et de préférence ne doit pas dépasser 1% en volume dans la solution d'essai (25). Le cosolvant choisi ne doit ni solvolysier le produit chimique d'essai, ni absorber dans la région 290 à 800 nm et ni être un photosensibilisateur. On peut trouver une étude générale des photosensibilisateurs avec de nombreux exemples dans (23). L'acétone est un exemple de solvant qui est un photosynthétiseur et qui ne doit pas être utilisée. L'acétonitrile est un cosolvant globalement conseillé.

35. La concentration initiale du produit chimique d'essai pour des déterminations de rendement quantique et des études de photolyse directe doit être telle que l'absorbance décadique à une quelconque longueur d'onde au-dessus de 290 nm (y compris la longueur d'onde d'absorption maximale) soit inférieure à 0.02. Ces solutions optiquement diluées, également désignées par « optiquement minces », ont généralement une concentration $< 10^{-4}$ mol L⁻¹. Néanmoins, la concentration initiale du produit chimique d'essai doit être au moins 10 fois supérieure à la limite de quantification de la méthode analytique.

36. Comme l'oxygène peut affecter les vitesses et même les voies des réactions de photodégradation, les solutions d'essai doivent être saturées d'air au début de l'étude (4). Il convient de laisser suffisamment de temps à une solution tampon qui a été autoclavée pour qu'elle s'aère avant de la verser dans les récipients. Il n'est pas conseillé d'autoclaver de petites quantités de tampon dans des récipients individuels car on peut modifier le volume en chassant l'air.

Milieux d'essai pour des études de photolyse directe

37. La Ligne directrice pour préparer des milieux d'essai pour une photolyse directe est fournie dans l'Annexe 4.

38. Pour des études de photolyse directe, les milieux d'essai doivent être des solutions tampons aqueuses stérilisées au pH approprié (pour les méthodes de stérilisation, voir le paragraphe 33). L'eau doit être de « l'eau pure ». Les tampons doivent être identiques ou comparables à ceux utilisés dans les études d'hydrolyse (26) et ne doivent pas absorber entre 290 et 800 nm ou être des photosensibilisateurs. Il convient également que les tampons n'exercent pas d'effet défavorable sur la solubilité du produit chimique d'essai.

39. Pour des produits chimiques d'essai non ionisables, les tests doivent être menés à un pH auquel le produit chimique d'essai est hydrolytiquement le plus stable dans la plage de pH 4 à 9.

40. Si le produit chimique d'essai est ionique de façon appréciable en tout point d'une plage de pH de 4 à 9, l'étude doit être effectuée dans un ou plusieurs tampons aqueux à l'un quelconque des pH 4, 7 et/ou 9. Le choix du pH auquel il convient d'effectuer l'étude dépend des spectres d'absorption électroniques à chaque pH. Si le coefficient d'absorbance molaire décadique du produit chimique d'essai pour $\lambda \geq 290$ nm est inférieur à la valeur déclenchante de 10 L mol⁻¹ cm⁻¹, une étude à ce pH particulier n'est pas nécessaire. Se référer au Niveau 1 et au paragraphe 67 pour d'autres détails.

Sources de lumière

41. L'irradiance photonique d'une source de lumière est déterminée par un actinomètre chimique (beaucoup plus rarement par un radiomètre spectral). Un actinomètre est un système chimique pour la détermination du nombre de photons absorbés intégralement ou par intervalle de temps dans l'espace défini d'un réacteur chimique (voir également l'Annexe 1). Des actinomètres appropriés sont listés dans le Tableau 2 (Annexe 5). On peut trouver les détails expérimentaux (utilisation, préparation des solutions) concernant l'actinomètre utilisé le plus couramment dans (28).

42. Pour des études de photolyse directe, la source de lumière conseillée est une lampe à arc au xénon avec filtre capable de simuler la lumière solaire naturelle dans la région 290 à 800 nm ou la lumière solaire (29). L'irradiance photonique de la lampe à arc au xénon avec filtre en fonction de la longueur d'onde doit être déterminée au moins au début et à la fin de l'étude en utilisant un ou plusieurs actinomètres ou un radiomètre spectral. Si on utilise la lumière solaire, il convient de déterminer les irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_{λ}) en fonction de la longueur d'onde pour la saison et la latitude la plus proche de celles de l'expérience en utilisant des tableaux d'irradiance solaire et un radiomètre spectral. De plus, pour des expériences à la lumière solaire, la couverture nuageuse doit être mentionnée.

43. Lorsqu'on utilise une lampe à arc au xénon avec filtre, l'irradiance photonique incidente sur les récipients d'essai doit être adéquate pour entraîner une transformation substantielle du produit chimique d'essai sur une période expérimentale de plusieurs jours. La constante de vitesse de transformation et la demi-vie correspondante obtenues avec une lampe à arc au xénon avec filtre peuvent être ajustées sur des équivalents solaires à partir de la comparaison d'une irradiance photonique solaire avec une irradiance photonique de lampe en raison de la relation linéaire entre la vitesse de transformation et l'irradiance photonique (voir l'équation 12).

44. Si on utilise une lampe à arc au xénon avec filtre (voir l'Annexe 6) et un échantillonnage sacrifié de multiples récipients d'essai, il convient d'utiliser un montage expérimental approprié pour garantir que tous les récipients d'essai reçoivent la même irradiance photonique incidente. Des unités de photolyse au xénon autonomes, disponibles dans le commerce, dans la configuration de projection ou de « plan de travail » produisent des irradiances uniformes (30) (31). Une configuration couramment utilisée est le réacteur photochimique sur plateau mobile, de type « carrousel » (12). Les réacteurs photochimiques de type carrousel sont disponibles dans le commerce (31) (32) (voir l'Annexe 6). Outre les dispositifs « carrousel », le second montage expérimental souvent utilisé est un « banc optique », mentionné dans l'Annexe 6. Un autre exemple de montage expérimental est indiqué dans la référence (24) et un montage expérimental qui comprend un piégeage des substances volatiles apparaît dans les références (27).

Autre équipement photolytique et réactifs

45. L'équipement photolytique comprend :

- Des cellules optiques de matériau (en général du quartz) et de trajet optique appropriés permettant de mesurer les spectres UV-VIS.
- Des filtres optiques appropriés pour éliminer le rayonnement au-dessous de 290 nm et au-dessus de 800 nm.
- Lorsque l'on utilise un rayonnement monochromatique dans la détermination du rendement quantique, on doit utiliser les systèmes de filtres appropriés pour isoler la longueur d'onde souhaitée (12) (29). Il est également possible d'obtenir un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde souhaitée avec un monochromateur associé à une source de lumière polychromatique appropriée telle qu'une lampe à arc au mercure ou au xénon. Un exemple de banc optique utile est indiqué dans l'Annexe 6. (Des filtres permettant d'isoler les longueurs d'onde 313 et 366 nm d'une lampe à arc au mercure sont étudiés dans la référence (12).)
- Des cuves de réaction/cellules de photolyse conçues spécialement pour contenir des solutions d'essai (exposé et témoin obscur) et des actinomètres chimiques, lorsque cela est nécessaire. Le matériau conseillé est le quartz.
- Un appareil approprié conçu pour contenir la source lumineuse, des filtres, un échantillon, des supports, des réacteurs/actinomètres tels que le réacteur photochimique de type « carrousel ». Plusieurs configurations appropriées sont présentées dans l'Annexe 6.
- Un photomètre ou un radiomètre spectral pour mesurer l'irradiance photonique en fonction de la longueur d'onde.

46. Les réactifs photolytiques comprennent :

- Toute l'eau utilisée dans les essais de photolyse directe doit être de grande pureté et exempte de toute espèce chimique absorbante ou photosensibilisatrice. Par exemple, l'OPPTS 835.2210 de l'U.S. EPA (2) conseille d'utiliser de l'eau qualité réactive répondant aux normes ASTM de type IIA, comme décrit dans le texte de la Norme D1193-99 de l'ASTM pour l'eau qualité réactive (voir l'Annexe 4 : milieux d'essai). L'eau « Milli-Q » est un exemple d'eau de grande pureté. Dans cette ligne directrice, l'eau utilisée dans la préparation des solutions de stock, d'essai et tampons est désignée par « eau pure ».
- Des réactifs chimiques appropriés à utiliser comme actinomètres.
- Des tampons aqueux appropriés tels que du phosphate pour un pH 7, de l'acétate pour un pH 4 et du borate pour un pH 9, compatibles avec des études d'hydrolyse. Les tampons phosphate sont habituellement conseillés pour des études de photolyse directe (2) (12) mais ne couvrent que la plage de pH de 5 à 8. Il faudra prendre garde lorsqu'on utilise des tampons phosphate car ils sont susceptibles de favoriser des effets catalytiques.

Équipement analytique et réactifs chimiques

47. En plus de l'équipement de laboratoire standard, les éléments suivant sont nécessaires :

- Un spectrophotomètre pour acquérir des données spectrales dans la plage UV-VIS. Par exemple, des instruments à réseau de diodes et à faisceau unique, qui permettent une acquisition sensible et rapide de données d'absorbance spectrale numérisées.
- Une instrumentation analytique appropriée pour mesurer la concentration du produit chimique d'essai dans des échantillons exposés et témoins à l'obscurité, telle que HPLC, GLC, TLC, etc.
- Une instrumentation appropriée à des fins d'identification, telle que MS, HPLC/MS, GC/MS, LC/MS, GC-FTIR, RMN, etc.
- Lorsque l'on utilise des produits chimiques d'essai radiomarqués, il convient de disposer de compteurs à scintillation liquide (LSC) et d'une instrumentation pour radiochromatographie.
- Un appareil d'extraction approprié.
- Un équipement pour stériliser les réacteurs et autres éléments en verre utilisés dans la préparation de solutions de stock et d'essai.

48. Les réactifs chimiques comprennent :

- Des produits chimiques de qualité pour analyse et des solvants exempts de tout photosensibilisateur.
- Un liquide de scintillation (pour les produits chimiques radiomarqués).

MÉTHODOLOGIE DES ESSAIS

Conditions des essais

49. La température pendant les études de photolyse peut subir une variation allant jusqu'à 10 degrés mais doit être maintenue dans la plage de 23 à 27 °C, (25 ± 2) °C et contrôlée périodiquement.

50. La variation de pH des solutions tamponnées ne doit pas dépasser 0.2. Si possible, le pH doit être contrôlé pendant le déroulement de l'étude.

51. Il convient d'utiliser des solutions témoins à l'obscurité pour toutes les déterminations de rendement quantique et pour toutes les études de photolyse directe et de les conserver à la même température que les échantillons irradiés.

Durée de l'étude, échantillonnage et répétition

52. Un jour de soleil est défini tout au long de la Ligne directrice comme un jour ayant des périodes de 12 heures de lumière et 12 heures d'obscurité.

53. La durée de l'étude doit être suffisante pour déterminer la DT75 (deux demi-vies si la régression est de premier ordre) du produit chimique d'essai et (si cela applicable) la formation et la régression des produits de transformation majeurs jusqu'à ce qu'ils aient baissé jusqu'à < 0.25 de leur concentration maximale. Cependant, la durée maximale de l'étude ne doit pas dépasser l'équivalent de 30 jours d'exposition à la lumière solaire pendant une saison appropriée et sous une latitude appropriée.

54. En se basant sur des photons d'étalonnage absorbés par le produit chimique d'essai, la durée maximale de l'étude de photolyse directe (en utilisant un rayonnement de lampe à arc au xénon avec filtre continu) qui est équivalente à 30 jours d'exposition à la lumière solaire sera seulement de quelques jours et est donnée par (voir l'Annexe 3, Dérivations d'équations choisies) :

$$\text{durée de photolyse directe max. (d)} = \frac{30}{2.3} \frac{D_{\text{cell}}}{l_{\text{xénon}}} \frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda}} \quad 7$$

où :

30 = 30 j de rayonnement solaire

D_{cell} = profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de cellule irradiée/surface d'incidence

$l_{\text{xénon}}$ = longueur du trajet optique dans la cellule [cm] exposée à une lampe à arc au xénon avec filtre

ϵ_{λ} = coefficient d'absorbance molaire décadique [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ

$I_{0\lambda}$ = irradiance photonique, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{d}^{-1}$] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ

L_{λ} = irradiance photonique solaire quotidienne moyenne, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{d}^{-1}$] sur un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ

Note : pour des cellules en forme de boîte rectangulaire, le terme $D_{\text{cell}}/l_{\text{xénon}}$ s'annule car $l_{\text{xénon}} = D_{\text{cell}}$. Cependant, cela ne sera pas vrai pour des cellules cylindriques (12).

55. Bien que l'équation 7 permette une flexibilité dans le choix d'un rayonnement photonique expérimental provenant d'une lampe à arc au xénon avec filtre, des considérations pratiques limitent sensiblement la plage d'irradiations expérimentales qui devrait être utilisée. En général, il est conseillé que l'irradiance photonique expérimentale provenant d'une lampe au xénon avec filtre soit ajustée pour être approximativement comparable à celle de la lumière solaire (à midi pendant de courtes études de plusieurs heures ou en moyenne de 24 heures pendant des études de plusieurs jours à plusieurs semaines). La raison est que l'irradiance expérimentale ne doit pas être si intense que des processus photolytiques, autres que ceux qui devraient se produire à la lumière solaire naturelle, soient initiés. Également, si le produit parent est sensible à l'hydrolyse au pH expérimental et que les produits hydrolytiques sont sensibles à une photolyse directe, il convient de leur laisser le temps de se former.

56. Il est possible d'effectuer une étude préliminaire de détermination des concentrations d'essai pour faciliter la détermination du nombre d'échantillons à collecter et le calendrier d'échantillonnage. Pour

des régressions linéaires et non linéaires sur des données de produits chimiques d'essai, dans des essais définitifs ou de niveau supérieur, le nombre minimum d'échantillons recueillis devra être cinq et sept, respectivement. Le plus grand nombre de prélèvements d'échantillons doit généralement avoir lieu pendant la première partie de l'étude où la pente de concentration en fonction du temps pour le produit chimique d'essai est généralement la plus grande. Si l'on souhaite une détermination précise des vitesses de formation et de régression des produits de transformation majeurs, le nombre d'échantillons prélevés doit être globalement supérieur et sensiblement plus disséminé tout au long de la durée de l'étude. Le nombre d'échéance d'échantillonnage peut être moindre dans les essais préliminaires ou de niveau inférieur.

57. On peut utiliser soit une fraction aliquote soit un échantillonnage sacrifié. L'échantillonnage sacrifié de toutes les cellules de photolyse à chaque échéance d'échantillonnage est souvent préféré à l'extraction de fractions aliquotes de solutions d'essai à chaque échéance d'échantillonnage. La raison est que cela facilite le maintien de conditions aseptiques et permet des déterminations de bilan massique à chaque échéance d'échantillonnage. L'utilisation d'un échantillonnage sacrifié est particulièrement nécessaire dans les cas où les déterminations de bilan massique sont nécessaires, par exemple lorsque le produit chimique d'essai et/ou ses produits de transformation sont volatils et/ou s'adsorbent fortement aux cellules de photolyse (5). Des descriptions d'échantillonnages à venir dans ce document concerneront l'échantillonnage sacrifié généralement préféré, mais l'échantillonnage par fractions aliquotes provenant de réacteurs irradiés et de réacteurs témoins à l'obscurité plus grande est acceptable tant que le bilan massique résultant est adéquat et que les conditions aseptiques sont convenablement maintenues.

58. Il est conseillé de disposer d'échantillons répliqués (de préférence au minimum deux) de témoins irradiés et à l'obscurité pour déterminer la variabilité et réduire l'incertitude de la détermination des paramètres cinétiques. Cependant, l'incertitude dans la détermination des paramètres cinétiques peut également être réduite en augmentant le nombre des intervalles d'échantillonnage dans chaque expérience, en particulier lorsque les vitesses de formation et de disparition des produits de transformation majeurs sont en cours de détermination. En de tels cas, un minimum de deux déterminations répliquées des paramètres cinétiques peut être adéquat. Dans la mesure où il dispose de ressources généralement limitées, en concevant l'étude, il faut peser le pour et le contre d'une répétition expérimentale par rapport à des nombres accrus d'échéances d'échantillonnage par expérience.

Calculs

59. Les calculs/équations de cinétique de formation et de transformation des photoproduits majeurs sont facultatifs. Les régressions non linéaires nécessaires peuvent être facilement effectuées à l'aide de tableurs et/ou logiciels statistiques du commerce.

Détermination de l'irradiance photonique à partir d'une lampe à arc au xénon avec filtre

60. L'irradiance photonique pour un intervalle de longueur d'onde donné à partir d'une lampe à arc au xénon avec filtre peut être déterminée en utilisant des actinomètres de densité optique basse et/ou élevée, isolément ou de préférence conjointement avec un radiomètre spectral (33). L'avantage de l'utilisation d'un radiomètre spectral pour déterminer l'irradiance photonique pour un intervalle de longueur d'onde donné est la commodité, car cela évite de changer d'actinomètres. Cependant, les radiomètres spectraux sont onéreux et on n'en dispose pas toujours facilement. En outre, même si on utilise généralement un radiomètre spectral pour déterminer l'irradiance photonique, il convient de l'étalonner périodiquement par rapport à des irradiances photoniques déterminées avec des actinomètres. L'étalonnage est nécessaire en raison de la différence entre la surface d'exposition d'un radiomètre spectral et celle de la cuve ou des tubes de photolyse utilisés pour contenir les actinomètres (33).

61. En déterminant la constante de vitesse de photolyse directe de premier ordre monochromatique pour un actinomètre de faible densité optique et de rendement quantique connu, dans de l'eau pure, dans une cellule de photolyse irradiée avec un rayonnement monochromatique, l'irradiance photonique incidente à la longueur d'onde du rayonnement peut être déterminée à partir de l'équation suivante (33) :

$$I_{0\lambda(xénon)} = \frac{1}{2.3} \frac{D_{cell}}{l_{xénon}} \frac{k_{d\lambda(act)}}{\Phi_{act} \epsilon_{\lambda(act)}} \quad 8$$

où :

- $I_{0\lambda(xénon)}$ = irradiance photonique, sur la base d'une quantité [mmol cm⁻² d⁻¹] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ
- $k_{d\lambda(act)}$ = constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ([d⁻¹], premier ordre) d'un actinomètre exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ
- Φ_{act} = rendement quantique de l'actinomètre
- $\epsilon_{\lambda(act)}$ = coefficient d'absorption molaire décadique [L mol⁻¹ cm⁻¹] de l'actinomètre à la longueur d'onde λ
- D_{cell} = profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de la cellule irradiée/surface d'incidence
- $l_{xénon}$ = longueur du trajet optique [cm] dans la cellule exposée à un rayonnement monochromatique

62. L'équation 8 donne seulement l'irradiance photonique à une longueur d'onde, mais elle peut être utilisée à différentes longueurs d'onde individuelles là où une autre constante de vitesse de photolyse directe monochromatique est déterminée pour un ou plusieurs actinomètres de basse densité optique. La détermination de l'irradiance photonique à plusieurs longueurs d'onde individuelles différentes dispersées à travers la plage des longueurs d'onde dans laquelle on souhaite une estimation de l'irradiance photonique doit être suffisante pour déterminer l'irradiance photonique à partir d'une lampe à arc au xénon avec filtre en tant que fonction continue de la longueur d'onde. Comme l'irradiance photonique à partir d'une lampe à arc au xénon avec filtre est régulière, il est facile de réaliser l'interpolation des irradiances photoniques connues à plusieurs longueurs d'onde différentes (33).

63. En déterminant la constante de vitesse de photolyse directe polychromatique d'ordre zéro pour un actinomètre de densité optique élevée, de rendement quantique connu, dans de l'eau pure, dans une cellule de photolyse irradiée avec une lampe à arc au xénon avec filtre, la somme de l'irradiance photonique incidente sur le spectre d'absorption de l'actinomètre au-dessus de 290 nm peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\sum_{\lambda = initial}^{\lambda = final} I_{0\lambda(xénon)} = \frac{D_{cell}}{\Phi_{act}} k_{d\lambda(act)(ordre\ zéro)} \quad 9$$

où :

- $\lambda = initial$ = longueur d'onde initiale d'absorption de l'actinomètre (si ≥ 290 nm)
- $\lambda = final$ = longueur d'onde finale d'absorption de l'actinomètre (si ≤ 800 nm)
- $I_{0\lambda(xénon)}$ = irradiance photonique, sur la base d'une quantité [mmol cm⁻² d⁻¹] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ
- D_{cell} = profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de la cellule irradiée/surface d'incidence
- Φ_{act} = le rendement quantique de l'actinomètre
- $k_{d\lambda(act)(ordre\ zéro)}$ = constante de vitesse de photolyse directe monochromatique (ordre zéro) d'un actinomètre exposé à un rayonnement monochromatique à une longueur d'onde λ [mol L⁻¹ d⁻¹]

64. En utilisant plus d'un actinomètre de densité optique élevée ayant des bandes d'absorption à différentes longueurs d'onde, la somme des irradiances photoniques sur une quelconque plage souhaitée, y compris toute la plage entre 290 et 800 nm, peut être déterminée. D'autres détails expérimentaux des procédures permettant de déterminer l'irradiances photonique à partir de et pour calibrer des lampes à arc au xénon sont fournis dans les références (19) (33) (34) (35).

Réalisation d'une étude de photolyse directe

Niveau 1 - Examen théorique

65. Pour un produit chimique d'essai qui ne s'ionise pas de manière significative dans une plage de pH de 4 à 9, il convient de mesurer un seul spectre d'absorption dans l'UV-Visible à un seul pH dans la plage de 4 à 9 où la vitesse d'hydrolyse, si elle existe, est minimisée. Si le produit chimique est stable à l'hydrolyse abiotique, il convient de mesurer le spectre à pH 7. Le pH auquel on effectue une étude de photolyse directe sur un produit chimique d'essai non ionique doit être identique au pH auquel le spectre est déterminé. Pour un produit chimique d'essai qui est ionisé de manière appréciable n'importe où dans une plage de pH de 4 à 9, il convient de mesurer les spectres d'absorption UV-Visible à pH 4, 7 et 9.

66. Les spectres d'absorption électroniques du produit chimique d'essai devront être obtenus dans des systèmes de solvants appropriés à un pH souhaité avec un spectromètre capable d'enregistrer des spectres UV-Visible entre 290 et 800 nm. Comme les bandes d'énergie plus élevées (longueur d'onde plus courte) d'un grand nombre de produits chimiques peuvent parfois remonter dans des longueurs d'onde au-dessus de 290 nm, il est conseillé d'enregistrer le spectre 30 à 40 nm au-dessous de 290 nm. Le mode d'enregistrement, d'affectation des maxima de bande d'absorption, des largeurs de bande et de détermination des coefficients d'absorption molaire décadique a été décrit ailleurs (Ligne directrice 101 de l'OCDE). Pour obtenir un spectre d'absorption adéquat, il peut être parfois nécessaire d'augmenter la solubilité du produit chimique d'essai en utilisant du méthanol, de l'éthanol ou de l'acétonitrile aqueux. Il est conseillé que les spectres UV-Visible d'un produit chimique d'essai soient également obtenus dans le cosolvant pur.

67. Si le produit chimique d'essai absorbe au-dessus du seuil de 290 nm de rayonnement solaire ($\lambda \geq 290$ nm) à la surface de la terre avec $\lambda > 10$ L mol⁻¹ cm⁻¹, on estime une vitesse de photolyse directe maximale possible en faisant l'hypothèse que le rendement quantique est égal à un dans l'équation 6 (2) :

$$k_{d(\max)} = 2.303 \sum_{\lambda=290}^{\lambda=800} \varepsilon_{\lambda} \cdot L_{\lambda} \quad 10$$

où :

- $k_{d(\max)}$ = constante de vitesse de photolyse directe maximale possible [d⁻¹]
- ε_{λ} = coefficient d'absorption molaire décadique [L mol⁻¹ cm⁻¹] à la longueur d'onde λ
- L_{λ} = irradiance photonique solaire quotidienne moyenne, sur la base d'une quantité [mmol cm⁻² d⁻¹] sur l'intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ .

68. Lors de l'estimation de la constante de vitesse de photolyse maximale possible, il convient que les irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes L_{λ} substituées dans l'équation 10 soient celles de l'été sous (de préférence) 40° ou 50° de latitude. Les valeurs de L_{λ} peuvent être facilement obtenues à partir de tableaux (2) (12) (18). À titre d'alternative à l'utilisation de l'équation 10 et des tableaux de L_{λ} , la constante de vitesse de photolyse directe maximale peut être facilement estimée en entrant des coefficients d'absorption molaire décadique et un rendement quantique égal à un dans des programmes informatiques tels que GCSOLAR (18) ou ABIWAS (19) (20).

Critères de décision pour passer au Niveau 2

69. Déterminer la constante de vitesse de photolyse directe maximale possible pour le produit chimique d'essai près de la surface d'une eau naturelle claire exposée à une irradiance photonique solaire quotidienne moyenne à partir de l'équation 10.

70. Si la demi-vie estimée (en faisant l'hypothèse d'une constante de vitesse de photolyse directe maximale) est > 30 j, la photolyse directe est considérée comme un processus insignifiant. Dans ce cas, il n'est pas exécuté d'autres études de photolyse directe.

71. Si la demi-vie estimée (en faisant l'hypothèse d'une constante de vitesse de photolyse directe maximale) est inférieure à ou égale à 30 j, passer au Niveau 2 (étude expérimentale).

Niveau 2 - Étude expérimentale

72. Si le produit chimique d'essai est ionique de manière appréciable en tout point dans une plage de pH de 4 à 9, l'étude devra être menée dans un ou plusieurs tampons aqueux à l'un quelconque des pH 4, 7 et/ou 9. Cependant, si le coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai pour $\lambda \geq 290$ nm est inférieur à la valeur déclenchante de $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, il n'est pas nécessaire de réaliser une étude à ce pH particulier.

73. Dissoudre le produit chimique d'essai dans de l'eau pure stérilisée, tamponnée, et placer une solution optiquement diluée dans les récipients d'essai de photolyse. Exposer au moins la moitié des récipients d'essai à une lampe à arc au xénon avec filtre ou à la lumière solaire et se servir d'un nombre égal de récipients d'essai en tant que témoins à l'obscurité. Pour tenir compte des pertes volatiles du produit chimique d'essai et/ou des produits de transformation, il convient de fixer les récipients d'essai à des pièges adaptés permettant le recueil des substances organiques volatiles et du CO_2 .

74. Déterminer les concentrations du produit chimique d'essai dans les récipients d'essai irradiés et dans les récipients d'essai témoins à l'obscurité à des intervalles d'échantillonnage adéquats pour déterminer approximativement la constante de vitesse de photolyse directe du produit chimique d'essai.

75. À chaque intervalle d'échantillonnage, sacrifier une cellule de photolyse irradiée pour une analyse. Le nombre d'intervalles d'échantillonnage pour lequel un témoin à l'obscurité est également sacrifié pour analyse dépendra d'une connaissance préalable de la vitesse d'hydrolyse du produit chimique d'essai au pH expérimental. Par exemple, si le produit chimique d'essai est susceptible d'être hydrolysé à des taux appréciables au pH expérimental, une cellule témoin à l'obscurité devra être sacrifiée pour une analyse chaque fois qu'une cellule irradiée est sacrifiée.

76. Si les résultats suivent une cinétique de premier ordre, calculer les constantes de vitesse d'échantillons irradiés et de témoins à l'obscurité du produit chimique d'essai en utilisant une régression linéaire sur des résultats à transformation logarithmique comme indiqué dans l'équation 3 ou une régression non linéaire sur des résultats non transformés comme indiqué dans l'équation 2.

77. Après détermination des constantes de vitesse d'échantillons irradiés et de témoins à l'obscurité du produit chimique d'essai, calculer la constante de vitesse de photolyse directe approximative au laboratoire à partir de l'équation suivante :

$$k_d = k_{\text{irradié}} - k_{\text{obscur}} \quad 11$$

Estimation des constantes de vitesse de photolyse directe dans des eaux naturelles claires près de la surface à partir des valeurs au laboratoire

78. Estimer une constante de vitesse de photolyse directe pour le produit chimique d'essai dans une eau naturelle claire, près de la surface exposée à des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes L_λ , à partir de la constante de vitesse de photolyse directe dans une cellule de photolyse exposée à des irradiances photoniques continues provenant d'une lampe à arc au xénon avec filtre en utilisant l'équation suivante (voir Annexe 3, Dérivations d'équations choisies) :

$$k_{d(\text{solaire})} = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{D_{\text{cell}}}{l} \frac{k_{d(\text{xénon})} \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda L_\lambda}{\sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda I_{0\lambda(\text{xénon})}} \quad 12$$

où :

- $k_{d(\text{solaire})}$ = constante de vitesse de photolyse directe quotidienne moyenne [d^{-1}] pour le produit chimique d'essai près de la surface d'une eau naturelle claire exposée à des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes L_λ
- $k_{d(\text{xénon})}$ = constante de vitesse de photolyse directe [d^{-1}] pour le produit chimique d'essai dans de l'eau pure tamponnée dans des cellules de photolyse exposées à des irradiances constantes de lampes à arc au xénon avec filtre $I_{0\lambda(\text{xénon})}$
- ϵ_λ = coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ
- D_{cell} = profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de cellule irradiée/surface d'incidence
- l = trajet optique de la lumière dans une cellule exposée à une lampe à arc au xénon avec filtre [cm]
- $I_{0\lambda(\text{xénon})}$ = irradiance photonique incidente avec une lampe à arc au xénon avec filtre, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ
- L_λ = irradiance photonique solaire quotidienne moyenne sur 24 heures, sur la base d'une quantité [$\text{mmol cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$] sur l'intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ pour une faible absorption près de la surface d'étendues d'eau naturelles claires.

79. Pour utiliser l'équation 12, l'irradiance photonique provenant de la lampe à arc au xénon avec filtre qui est incidente sur les cellules de photolyse ($I_{0\lambda}$) doit être déterminée en fonction de la longueur d'onde en utilisant des actinomètres ou un radiomètre spectral. Les irradiances photoniques solaires en fonction de la longueur d'onde près de la surface d'eaux naturelles claires (L_λ) pour diverses mi-saisons et latitudes sont facilement disponibles (2) (12).

Critères de décision pour identifier les produits de transformation majeurs et (facultatif) pour déterminer des rendements quantiques

80. Calculer la demi-vie du produit chimique en utilisant la constante de vitesse de photolyse directe pour le produit chimique d'essai près de la surface d'une eau naturelle claire exposée à la lumière solaire.

81. Si cette demi-vie est > 190 j, la photolyse directe est considérée comme étant un processus insignifiant. Dans ce cas, il n'est pas exécuté d'études de photolyse directe.

82. Si cette demi-vie est ≤ 190 j, identifier les produits de transformation majeurs et (facultatif) déterminer le rendement quantique.

Identification des produits de transformation majeurs

83. Dans le Niveau 2, le produit chimique d'essai dans de l'eau pure tamponnée est exposé à une lampe à arc au xénon avec filtre ou à la lumière solaire. Les vitesses de formation et de disparition des produits de transformation sont déterminées, si cela est possible. Les produits de transformation majeurs sont isolés et identifiés. Aux fins de cette Ligne directrice, un produit de transformation majeur est un produit représentant 10% de la radioactivité appliquée (sur la base d'une quantité) sous la forme d'une moyenne des échantillons répliqués à un quelconque moment pendant l'étude.

84. Si on utilise un système à flux continu pour piéger les produits chimiques d'essai volatils et/ou leurs produits de transformation, il convient de prendre en considération ce qui suit. L'air doit traverser des filtres microbiens pour garder les échantillons stériles. Il convient d'utiliser de l'air humide pour empêcher l'évaporation.

85. Placer la solution d'essai dans des récipients d'essai de photolyse. Au moins la moitié des récipients d'essai doivent être exposés à une lampe à arc au xénon avec filtre ou à la lumière solaire et un nombre égal ou inférieur de récipients d'essai doivent servir de témoins à l'obscurité.

86. Déterminer les concentrations des produits de transformation dans les récipients d'essai irradiés et dans les récipients d'essai témoins à l'obscurité à des intervalles d'échantillonnage appropriés.

87. À chaque intervalle d'échantillonnage, sacrifier une cellule de photolyse irradiée pour analyse. Le nombre d'intervalles d'échantillonnage pour lesquels un témoin à l'obscurité est également sacrifié pour analyse doit dépendre de la vitesse d'hydrolyse du produit chimique d'essai au pH expérimental.

88. Identifier et quantifier les produits de phototransformation majeurs à l'aide de méthodes analytiques et des critères indiqués dans le paragraphe 26.

89. Dans les cas où les données suivent une cinétique de premier ordre et où le produit chimique parent d'essai se transforme rapidement, utiliser les mêmes méthodes de premier ordre que celles appliquées au produit chimique d'essai pour estimer également les constantes de vitesse de photolyse directe de premier ordre et les demi-vies correspondantes pour tous produits de transformation majeurs primaires formés à partir du produit parent qui sont encore à des concentrations substantielles (par exemple à 10% sur la base d'une quantité appliquée) après la dégradation du parent jusqu'à des taux négligeables.

90. Dans le cas où il se forme des produits de transformation primaire ou secondaire en quantité subsatntielle sur la même période de temps que celle au cours de laquelle ils sont substantiellement perdus, leurs constantes de vitesse de photolyse directe et les demi-vies correspondantes ne peuvent pas être facilement estimées comme elles l'étaient pour le produit parent. Cependant, à titre d'option, on peut tenter d'estimer des constantes de vitesse de premier ordre pour la formation et la disparition des produits de transformation majeurs en utilisant une régression non linéaire pour ajuster des séries de données de concentration en fonction du temps à diverses équations dérivées de voies de transformation présumées.

Détermination du rendement quantique (facultatif)

91. Déterminer le rendement quantique du produit chimique d'essai dans des solutions tamponnées en utilisant un rayonnement monochromatique (12), un rayonnement polychromatique de lampe

à arc au xénon avec filtre (8) ou un rayonnement polychromatique de lumière solaire (2). Chacun d'eux présente des avantages et des inconvénients comparativement aux autres (voir l'Annexe 5).

Détermination du rendement quantique en utilisant un rayonnement monochromatique

92. Placer des solutions du produit chimique à tester et de l'actinomètre de densité optiquement faible choisis dans des cellules de photolyse séparées mais identiques. Une compilation des actinomètres courants peut être trouvée dans l'Annexe 5. Irradier au moins la moitié des cellules de photolyse avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ et utiliser un nombre égal ou inférieur (en fonction de la stabilité hydrolytique du produit chimique à tester) comme témoins à l'obscurité. Déterminer la concentration du produit chimique d'essai dans les cellules irradiées et dans les témoins à l'obscurité à des intervalles d'échantillonnage adéquats pour déterminer la constante de vitesse de photolyse directe monochromatique du produit chimique d'essai ($k_{d\lambda(\text{chim})}$) et de l'actinomètre ($k_{d\lambda(\text{act})}$) à la longueur d'onde λ du rayonnement. À chaque intervalle d'échantillonnage, sacrifier une cellule de photolyse irradiée pour une analyse. Le nombre d'intervalles d'échantillonnage pour lesquels on sacrifie également un témoin à l'obscurité pour une analyse va dépendre de la connaissance préalable de la vitesse d'hydrolyse du produit chimique d'essai au pH expérimental.

93. La décroissance des concentrations d'un produit chimique d'essai ou des actinomètres de faible densité optique doit suivre une cinétique de premier ordre de telle sorte que les constantes des vitesses des échantillons après irradiation monochromatique et des témoins à l'obscurité puissent être déterminées en utilisant une régression linéaire sur l'équation 3 ou une régression non linéaire sur l'équation 2. La décroissance des concentrations du produit chimique d'essai ou de l'actinomètre de densité optique élevée doit suivre une cinétique d'ordre zéro de sorte que les constantes de vitesse des échantillons après irradiation monochromatique et des témoins à l'obscurité peuvent être déterminées en utilisant une régression linéaire sur l'équation cinétique d'ordre zéro suivante :

$$c = c_0 - k \cdot t \quad 13$$

94. Après la détermination des constantes de vitesse des échantillons après irradiation monochromatique et des témoins à l'obscurité pour le produit chimique d'essai et l'actinomètre, la constante de vitesse de photolyse directe monochromatique du produit chimique d'essai ($k_{d\lambda(\text{chim})}$) et de l'actinomètre ($k_{d\lambda(\text{act})}$) à la longueur d'onde λ est donnée par :

$$k_{d\lambda(\text{chim ou act})} = k_{\lambda(\text{irradié})}(\text{chim ou act}) - k_{\lambda(\text{obscur})}(\text{chim ou act}) \quad 14$$

Note : dans un tampon aqueux stérilisé, il convient que la constante de vitesse du témoin à l'obscurité (k_{obscur}) soit égale à la constante de vitesse d'hydrolyse au pH du tampon.

95. Déterminer les coefficients d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai ($\epsilon_{\lambda(\text{chim})}$) et (si on utilise un actinomètre de faible densité optique) de l'actinomètre ($\epsilon_{\lambda(\text{act})}$) à la longueur d'onde λ du rayonnement monochromatique en utilisant la loi de Beer-Lambert en faisant l'hypothèse que $\epsilon_{\lambda}c$ est \gg au coefficient d'atténuation α_{λ} du milieu d'essai :

$$\epsilon_{\lambda(\text{chim ou act})} = \frac{A_{\lambda(\text{chim ou act})}}{l \cdot c_{(\text{chim ou act})}} \quad 15$$

où :

$\epsilon_{(\text{chim ou act})}$ = coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai ou de l'actinomètre [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ

$A_{\lambda(\text{chim ou act})}$	=	absorbance décadique du produit chimique d'essai ou de la solution d'actinomètre à la longueur d'onde λ
l	=	trajet optique de la lumière [cm] en général équivalent à D_{cell}
D_{cell}	=	profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de la cellule irradiée/surface d'incidence
$c_{(\text{chim ou act})}$	=	concentration du produit chimique d'essai ou de la solution d'actinomètre [mol L^{-1}]

96. Le rendement quantique d'un produit chimique d'essai optiquement dilué déterminé en utilisant un rayonnement monochromatique et un actinomètre de faible densité optique (absorbance décadique faible) est donné par (12) (29) :

$$\Phi_{\text{chim}} = \Phi_{\text{act}} \frac{k_{d\lambda(\text{chim})} \epsilon_{\lambda(\text{act})}}{k_{d\lambda(\text{act})} \epsilon_{\lambda(\text{chim})}} \quad 16$$

où :

Φ_{chim}	=	le rendement quantique du produit chimique d'essai
Φ_{act}	=	le rendement quantique de l'actinomètre
$k_{d\lambda(\text{chim})}$	=	constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ($[\text{d}^{-1}]$, premier ordre) d'un produit chimique d'essai exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ
$k_{d\lambda(\text{act})}$	=	constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ($[\text{d}^{-1}]$, premier ordre) d'un actinomètre exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ
$\epsilon_{\lambda(\text{chim})}$	=	coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ
$\epsilon_{\lambda(\text{act})}$	=	coefficient d'absorption molaire décadique de l'actinomètre [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ

97. Le rendement quantique d'un produit chimique d'essai optiquement dilué déterminé en utilisant un rayonnement monochromatique et un actinomètre de densité optique élevée (absorbance décadique élevée) est donné par (12) (29) :

$$\Phi_{\text{chim}} = \frac{\Phi_{\text{act}}}{2.3 \epsilon_{\lambda(\text{chim})} D_{\text{cell}}} \frac{k_{d\lambda(\text{chim})}}{k_{d\lambda(\text{act})(\text{ordre zéro})}} \quad 17$$

où :

Φ_{chim}	=	le rendement quantique du produit chimique d'essai
Φ_{act}	=	le rendement quantique de l'actinomètre
$\epsilon_{\lambda(\text{chim})}$	=	coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] à la longueur d'onde λ
$k_{d\lambda(\text{chim})}$	=	constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ($[\text{d}^{-1}]$, premier ordre) d'un produit chimique d'essai exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ
$k_{d\lambda(\text{act})(\text{ordre zéro})}$	=	constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ($[\text{mol L}^{-1} \text{d}^{-1}]$, ordre zéro) d'un actinomètre exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ
D_{cell}	=	profondeur de la cellule irradiée [cm] = volume de la cellule irradiée/surface d'incidence

98. Le rendement quantique d'un produit chimique d'essai à une densité optique élevée (absorbance décadique élevée) déterminé en utilisant un rayonnement monochromatique et un actinomètre de densité optique élevée (absorbance décadique élevée) est donné par (12) (29) :

$$\Phi_{chim} = \Phi_{act} \frac{k_{d\lambda} (chim)(ordre\ zéro)}{k_{d\lambda} (act)(ordre\ zéro)} \quad 18$$

où :

Φ_{chim} = le rendement quantique du produit chimique d'essai

Φ_{act} = le rendement quantique de l'actinomètre

$k_{d\lambda(chim)(ordre\ zéro)}$ = constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ([mol L⁻¹ d⁻¹], ordre zéro) d'un produit chimique d'essai exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ

$k_{d\lambda(act)(ordre\ zéro)}$ = constante de vitesse de photolyse directe monochromatique ([mol L⁻¹ d⁻¹], ordre zéro) d'un actinomètre exposé à un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde λ

99. Comme on peut le voir à partir des équations 16, 17 et 18, il n'est pas nécessaire de déterminer l'irradiance photonique lorsqu'on utilise un rayonnement monochromatique pour déterminer le rendement quantique du produit chimique d'essai. Cependant, il est difficile d'établir un lien entre ces résultats et une mesure pertinente pour l'environnement.

Détermination du rendement quantique en utilisant un rayonnement polychromatique (lampe ou lumière solaire)

100. Le rendement quantique d'un produit chimique d'essai optiquement dilué en utilisant un actinomètre de densité optique faible (absorbance décadique faible) et la lumière solaire ou une lampe à arc au xénon avec filtre polychromatique peut être déterminé à partir des équations 19 et 20, respectivement (2) (6) (12) :

$$\Phi_{chim} = \Phi_{act} \left(\frac{k_{d(chim)}}{k_{d(act)}} \right) \left(\frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(act)} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(chim)} L_{\lambda}} \right) \quad 19$$

$$\Phi_{chim} = \Phi_{act} \left(\frac{k_{d(chim)}}{k_{d(act)}} \right) \left(\frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(act)} I_{0\lambda(xénon)}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda(chim)} I_{0\lambda(xénon)}} \right) \quad 20$$

où :

Φ_{chim} = le rendement quantique du produit chimique d'essai

Φ_{act} = le rendement quantique de l'actinomètre

$k_{d(chim)}$ = constante de vitesse de photolyse directe ([d⁻¹], premier ordre) du produit chimique d'essai

$k_{d(act)}$ = constante de vitesse de photolyse directe ([d⁻¹], premier ordre) de l'actinomètre

$\epsilon_{\lambda(chim)}$ = coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai [L mol⁻¹ cm⁻¹] à la longueur d'onde λ

$\epsilon_{\lambda(act)}$ = coefficient d'absorption molaire décadique de l'actinomètre [L mol⁻¹ cm⁻¹] à la longueur d'onde λ

$I_{0\lambda(xénon)}$ = irradiance photonique incidente par lampe à arc au xénon avec filtre, sur la base d'une

L_{λ} = quantité [mmol cm⁻² d⁻¹] sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ
 irradiance photonique solaire quotidienne moyenne, sur la base d'une quantité
 [mmol cm⁻² d⁻¹] sur un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ

101. Comme on peut le voir à partir des équations 19 et 20, il est nécessaire de déterminer de manière indépendante et précise l'irradiance photonique incidente en fonction d'une longueur d'onde dans un intervalle de longueur d'onde donné lorsqu'on utilise un rayonnement polychromatique pour déterminer le rendement quantique du produit chimique d'essai.

102. La détermination du rendement quantique du produit chimique d'essai en utilisant un rayonnement polychromatique et un actinomètre est étudiée en détail dans (2) pour l'utilisation de la lumière solaire, et dans (8) pour l'utilisation d'une lampe à arc au xénon avec filtre.

Utilisation du rendement quantique pour estimer les constantes de vitesse de photolyse directe

103. La constante de vitesse de premier ordre pour une phototransformation directe et donc la durée de vie d'un produit chimique d'essai dans de l'eau peuvent être calculées à partir du rendement quantique (18) (24). Des programmes informatiques tels que GCSOLAR (18) ou ABIWAS (19) (20) peuvent être utilisés pour estimer les constantes de vitesse de photolyse directe à un quelconque moment donné (*i.e.* une saison), une quelconque latitude, près de la surface de l'eau ou à de quelconques profondeurs d'eau spécifiées et atténuation de lumière données. Les programmes peuvent également fournir les moyennes des constantes de vitesse sur un quelconque intervalle de temps et/ou de profondeur donné.

104. Bien que l'on dispose facilement de programmes tels que GCSOLAR ou ABIWAS, l'équation 5 est souvent utilisée pour estimer la constante de vitesse de photolyse directe pour des solutions optiquement diluées de produits chimiques d'essai dans de l'eau pure dans des cellules de photolyse ou près de la surface d'une étendue d'eau naturelle claire exposée au rayonnement solaire (2) (12).

COMMUNICATION DES DONNÉES ET DES RÉSULTATS

105. Le niveau de présentation des résultats dépend de la complexité et de l'objectif de l'étude, c'est-à-dire, du nombre de niveaux. Il convient que la présentation du rapport suive les recommandations de l'UICPF (36).

Niveau 1

- Fournir le spectre ou les spectres UV-VISIBLE du produit chimique d'essai sous la forme de coefficients d'absorption molaire décadique [L mol⁻¹ cm⁻¹] sur l'axe des y en fonction des longueurs d'onde [nm] sur l'axe des x.
- Fournir les valeurs des irradiances photoniques solaires en tableaux pour la saison et la latitude choisies afin d'estimer les constantes de vitesse de photolyse maximale.
- Indiquer la constante de vitesse de photolyse directe estimée sous rayonnement de milieu d'été à la surface d'une eau naturelle claire et la demi-vie correspondante. Indiquer les équations et les calculs utilisés pour les estimer. Indiquer les raisons du choix de la saison et de la latitude des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_{λ}) utilisées dans les calculs. Indiquer si les résultats des calculs déclenchent ou non le Niveau 2.

Niveau 2

Données générales et résultats

- Si l'on a utilisé une lampe à arc au xénon avec filtre, indiquer l'irradiance photonique incidente dans un graphique sous la forme d'une irradiance photonique [$\text{mmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] sur l'axe des y en fonction de la longueur d'onde [nm] sur l'axe des x.
- Si on a utilisé la lumière solaire, indiquer les valeurs d'irradiances photoniques solaires sous la forme d'un tableau pour la saison et la latitude la plus proche de celle de l'étude. De plus, mentionner s'il y avait des nuages pendant la période du rayonnement.
- Fournir le/les tableau(x) et les graphique(s) qui montrent les concentrations du produit chimique d'essai dans les solutions irradiées et témoins à l'obscurité en fonction du temps. Montrer les lignes de régression de meilleur ajustement sur le/les graphique(s) en même temps que les points correspondant aux données.
- Indiquer la constante de vitesse de photolyse directe irradiée, témoin à l'obscurité et approchée du produit chimique d'essai ainsi que les demi-vies correspondantes. Fournir les équations, les calculs et les coefficients de régression utilisés pour les calculer, ainsi que les valeurs de régression n et r^2 , et les écarts types des coefficients (par exemple, la pente, l'ordonnée à l'origine, etc.).
- En se fondant sur la constante de vitesse de photolyse directe approchée, indiquer les pertes par photolyse directe associées estimées sur une période d'exposition à la lumière solaire de 30 jours. Fournir les équations et les calculs utilisés pour les estimer. Fournir les raisons du choix de la saison et de la latitude des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_i) utilisées dans les calculs.

Identification des produits de transformation majeurs

- Fournir le/les tableau(x) et le/les graphique(s) montrant les concentrations des produits de phototransformation et les déterminations du bilan de la quantité de substance (et facultativement du bilan massique) dans les solutions irradiées et témoins à l'obscurité en fonction du temps. Indiquer les lignes de régression de meilleur ajustement sur les graphiques en même temps que les points correspondant aux données.
- Si cela est applicable, mentionner les constantes de vitesse pour la formation et la disparition des produits de transformation. Mentionner l'identité des produits de phototransformation majeurs ($\geq 10\%$ en se fondant sur la quantité de la dose appliquée). Fournir le modèle de voie de transformation, les équations, les calculs, et les coefficients de régression utilisés pour les calculer conjointement avec les valeurs de régression n et r^2 , et les écarts-types des coefficients.

Rendements quantiques

- Lorsqu'on a utilisé une lampe à arc au xénon avec filtre, fournir l'irradiance photonique incidente dans un graphique sous la forme de l'irradiance photonique [$\text{mmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] sur l'axe des y en fonction de la longueur d'onde [nm] sur l'axe des x.
- Si l'on a utilisé la lumière solaire, fournir sur un tableau les valeurs des irradiances photoniques solaires pour la saison et la latitude la plus proche de celle de l'étude.
- Pour la détermination du rendement quantique du produit chimique d'essai avec l'utilisation d'un actinomètre, fournir le/les tableau(x) et le/les graphique(s) montrant les concentrations du produit chimique d'essai et de l'actinomètre dans des solutions irradiées et témoins à l'obscurité en fonction du temps. Indiquer les lignes de régression de meilleur ajustement sur le/les graphique(s) ainsi que les points correspondant aux données.

- Indiquer les constantes de vitesses de photolyse irradiée, témoin à l'obscurité et directe du produit chimique d'essai et de l'actinomètre. Fournir les équations, les calculs et les coefficients de régression utilisés pour les calculer ainsi que les valeurs de régression n et r^2 , et les écarts-types des coefficients (par exemple, pente, ordonnée à l'origine).
- Indiquer le rapport quantique du produit chimique d'essai s'il a été effectué ou s'il a été déterminé après demande de l'information pour cohérence. Fournir l'équation et le mode de calcul utilisés pour le calculer.
- Indiquer les constantes de vitesse de photolyse directe estimée pour le produit chimique d'essai dans de l'eau naturelle, qui sont estimées à partir du rendement quantique du produit chimique d'essai pour des saisons, des latitudes et des types d'étendues d'eau d'intérêt (par exemple en relation avec la profondeur de l'eau et une certaine teneur en matières organiques en suspension ou dissoutes). Indiquer et/ou décrire les équations et les calculs ou le programme informatique (par exemple GCSOLAR ou ABIWAS) et les entrées pour les estimer.

Informations supplémentaires à communiquer

Information générale

- Titre de l'étude, auteur(s), laboratoire d'exécution (nom et adresse), numéro d'identification du rapport du laboratoire, date de l'exécution. Dans certains cas, il peut être nécessaire d'identifier quel est le demandeur de l'étude, son adresse et tout autre numéro d'identification.
- Nom(s) du produit chimique d'essai, nomenclature chimique, numéro d'enregistrement du Chemical Abstracts Registry (n° de registre CAS). Un format en tableau peut être utilisé pour présenter cette information, mais il est facultatif.
- Propriétés physiques et chimiques applicables au produit chimique d'essai. À titre d'option, ces propriétés physiques et chimiques peuvent être listées dans un tableau.
- Indiquer si le produit chimique d'essai est le produit chimique primaire ou un quelconque produit de transformation résultant d'une hydrolyse abiotique et/ou d'une biotransformation. Indiquer si le produit chimique d'essai est un produit chimique industriel, un produit chimique pharmaceutique, un pesticide, etc.
- Pour des produits chimiques d'essai radiomarqués, il convient d'indiquer l'élément radiomarqué et l'isotope, la ou les position(s) du radiomarquage, la pureté du produit chimique et du radiomarqueur, et l'activité spécifique.

Information expérimentale

- Équipement et réactifs standards de laboratoire.
- Méthode(s) analytique(s) utilisée(s) pour identifier et quantifier le produit chimique d'essai. Il convient que le rapport comprenne une brève description de la méthode, des standards de référence, de l'instrumentation, de l'exactitude et de la précision, des limites de détection (LOD) et des limites de quantification (LOQ). Les résultats de validation par un laboratoire indépendant (si cela était requis).
- Résultats du contrôle de qualité (QC) tels que l'obtention des analyses et les écarts-types relatifs pour les analyses d'échantillons répliqués.

Information expérimentale spécifique liée à la photolyse (36)

- Conditions expérimentales, réactifs, réacteurs et autres informations appropriées pour chacune des étapes entourant l'étude. Cela peut comprendre :
 - La température

- Le solvant et/ou les tampons utilisés pour préparer les solutions de stock et d'essai pour la photolyse directe, y compris les échantillons témoins à l'obscurité.
- Le cosolvant et sa proportion, si l'on en a utilisé.
- La concentration théorique et réelle du produit chimique d'essai dans les milieux d'essai.
- Spectroscopie d'absorption :
 - Description de l'instrumentation
 - Longueur du trajet optique et matériel des cellules optiques
 - Résolution spectrale
 - Concentration du produit chimique d'essai en solution
 - Cosolvant et sa proportion, si l'on en a utilisé
 - Température et pH
- Information spécifique concernant les réacteurs :
 - Matériel (type de verre, quartz, etc.)
 - Géométrie des réacteurs et position des réacteurs par rapport à la source de lumière.
 - Toutes propriétés optiques significatives du matériau des récipients (le seuil de longueur d'onde, etc.)
 - Il est recommandé d'inclure dans le rapport un exemple d'aménagement du/des réacteur(s) et/ou une photographie.
- Source de lumière au xénon :
 - Fabricant, modèle
 - Spectre de transmission des filtres et leurs objectifs
 - Spectre mesuré de la source de lumière entre 290 et 800 nm au moins au début et à la fin de l'étude.
 - Comparaison du spectre de la lumière à celui de la lumière solaire naturelle pour les conditions requises pour les étapes spécifiques.
- Rendements quantiques :
 - Conditions expérimentales (température, milieux d'essai, concentration du produit chimique d'essai dans les milieux d'essai)
 - Description des réacteurs (diagramme et/ou photographie)
 - Préciser si l'on a utilisé un rayonnement monochromatique ou polychromatique et sa source
 - Longueur d'onde monochromatique et largeur de bande utilisées
 - Méthodes photométriques, si l'on en a utilisées
 - Actinomètre chimique utilisé (critère de sélection, concentration de l'actinomètre dans les milieux d'essai, spectre d'absorption de l'actinomètre dans le milieu d'essai)
 - Placement de l'actinomètre par rapport au produit chimique d'essai.
- Méthodes informatiques de calcul pour :
 - Calcul des coefficients d'absorption molaire décadique (ϵ_λ) à l'aide de la relation de Beer-Lambert
 - Vitesse de réaction de photolyse maximale en présumant $\Phi = 1$
 - Vitesse de réaction de photolyse expérimentale
 - Calculs de rendements quantiques
 - Calcul par GCSOLAR ou ABIWAS des vitesses de réaction à différentes latitudes, différentes saisons, différents moments de la journée, dans différentes étendues d'eau.
 - Demi-vies ou valeurs de DT50, DT75 et DT90 et intervalles de confiance associés appropriés.

BIBLIOGRAPHIE

1. OCDE. Groupe de travail de l'OCDE pour le Development of a Test Guideline on Phototransformation of Chemicals in Water. Rome, 21-22 Septembre 1998, 1998.
2. U.S. EPA. Direct Photolysis Rate in Water by Sunlight (OPPTS 835.2210). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.
3. U.S. EPA. Indirect Photolysis Screening Test (OPPTS 835.5270). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.
4. ASTM. Standard Test Method for Conducting Aqueous Direct Photolysis Tests (E 896-87). American Society for Testing and Materials, Philadelphie PA, 1987.
5. U.K. DOE. Determination of the Stability of Substance in Simulated Sunlight-A proposal for a Test Guideline. Submitted by the Department of the Environment, Royaume-Uni, 1993.
6. UBA. Direct Phototransformation of Chemicals in Water -A proposal for a Test Guideline. Submitted by UBA, Berlin, Allemagne, 1992.
7. M. Lynch, Dir. Publ. Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides. Dans : Aqueous Photolysis, Chapitre 10, pp. 28-30. SETAC -Europe Publication, 1995.
8. ECETOC. The Phototransformation of Chemicals in Water: Results of a Ring Test. ECETOC Technical Report No 12, Bruxelles, Belgique, 1984.
9. B. Van Henegouven. Sunlight induced Degradation of Chemicals in Surface Water. Report of Centre for Bio-Pharmaceutical Sciences, Leyde, Pays-Bas, 1990.
10. OCDE. Guidance Document on Direct Phototransformation of Chemicals in Water. Publications de l'OCDE sur l'environnement, la santé et la sécurité. Série sur les essais et évaluations No.7, Paris, France, 1997.
11. S. E. Braslavsky. Glossary of terms used in photochemistry 3^e Edition (Recommandations de l'UICPA 2006). Pure Appl. Chem., 79 (2007) 293-465.
12. A. Leifer. The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry. Theory and Practice. ACS Professional Reference Book. American Chemical Society, Washington, D. C., 1988.
13. T. Mill et W. Mabey. Photodegradation in water. Dans : W. Neely et G. Blau (Dir. publ.), Environmental Exposure from Chemicals, Chapitre 8, pp. 175-216. CRC Press, Boca Raton, 1985.
14. J. Harris. Rates of Direct Aqueous Photolysis. Dans : W. Lyman, W. Reehl et D. Rosenblatt (Dir. publ.), Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill Publishers, New York, NY, 1982.
15. T. Mill, W. Mabey, D. Bomberger, T. Chou, D. Henry et J. H. Smith. Laboratory Protocols for Evaluation of the Fate of Organic Chemicals in Air and Water (EPA 600/3-82-002). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1982.
16. T. Mill, J. Davenport, D. Dulin, W. Mabey et R. Bawol. Evaluation and Optimization of Photolysis Screens (EPA 560/5-81-003). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1981.
17. R. Zepp. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solutions. Environ. Sci. Technol., 12 (1978) 327-329.
18. R. Zepp et D. Cline. Rate of direct photolysis in aquatic environment. Environ. Sci. Technol., 11 (1977) 359-366.
19. R. Frank et W. Klopffer. Spectral solar photo irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea. Chemosphere, 17 (1988) 985-994.
20. R. Frank et W. Klopffer. A convenient model and program for the assessment of abiotic degradation of chemicals in natural waters. Ecotox. Environ. Safety, 17 (1988) 323-332.
21. J. G. Calvert et J. N. Pitts. Photochemistry. Wiley, New York, USA, 1966.
22. T. Mill. Predicting photoreaction rates in surface water. Chemosphere, 38 (1999) 1379-1390.
23. N. Turro. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books, Sausalito, Californie, USA, 1991.
24. J. Lemaire, J. A. Guth, D. Klais, J. Leahey, W. Merz, J. Philp, R. Wilmes et C.J.M. Wolff. Ring test of a method for assessing the phototransformation of chemicals in water. Chemosphere, 14 (1985) 53-77.

25. U.S. EPA. Standard Evaluation Procedure: Aqueous Photolysis Studies. Hazard Evaluation Division. (EPA-540/9-85-014). Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1985.
26. OCDE. Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Hydrolyse en fonction du pH. Ligne directrice 111. Organisation de coopération et de développement économiques, 13 avril 2004.
27. L. Ruzo, K. Shepler et R. Toia. Pesticide hydrolysis and photolysis studies: Guideline challenges and experimental approaches. Dans : M. Leng, E. Leovey et P. Zubkoff (Dir. publ.), *Agrochemical Environmental Fate – State of the Art*, Chapitre 8, pp. 77-91. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, USA, 1995.
28. H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky et R. Schmidt. Chemical actinometry (UICPA Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 2105-2146.
29. R. G. Zepp. Experimental Approaches to Environmental Photochemistry. Dans : O. Hutzinger (Dir. publ.), *Handbook of Environmental Photochemistry*, Volume 2, Part B, pp. 19-40. Springer-Verlag, New York, NY, 1982.
30. B. C. Faust. Generation and use of simulated sunlight in photochemical studies of liquid solutions. *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (1993) 577-578.
31. Z. Drozdowicz, Dir. publ. *The Book of Photon Tools*. Oriel Instruments, Stratford, Connecticut 006615, USA, 1999.
32. Atlas Electric Devices Company. 114 Ravenswood Avenue. Oriel Instruments, Chicago, Illinois 60613 USA, 1999.
33. T. Mill. Documents on Calibration of Lamp and Indirect Photoreaction Estimation Methods. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs under PR Number 9W-2901-NASA, 2000.
34. W.-U. Palm, R. Kopetzky et W. Ruck. OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxide in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A*, 156 (2003) 105-114.
35. W.-U. Palm et C. Zetzsch. Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 65 (1996) 313-329.
36. UICPA. Recommended Standards for Reporting Photochemical Data (1984). *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 939-934.
37. D. Dulin et T. Mill. Development and evaluation of sunlight actinometers. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (1982) 815-820.
38. R. G. Zepp, J. Hoigné et H. Bader. Nitrate-induced photooxidation of trace organics in water. *Environ. Sci. Technol.*, 21 (1987) 443-450.
39. R. G. Zepp, M. M. Gumz, W. Miller et H. Gao. Photoreaction of Valerophenone in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5716-5722.
40. R. Zepp, P. Schlotzhauer et R. Sink. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 19 (1985) 74-81.
41. P. Vaughan et N. Bough. Photochemical formation of hydroxy radical by constituents of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2947-2953.
42. S. L. Murov, I. Carmichael et G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry* (2^e Ed.). Marcel Decker, New York, 1993.
43. M. Millet, W.-U. Palm et C. Zetzsch. Abiotic degradation of halobenzonitriles -investigation of the photolysis in solution. *Ecotox. Environ. Safety*, 41 (1998) 44-50.
44. H. Heller et J. Langan. A new reusable chemical actinometer. *EPA Newsletter*, (1981) 71-73.
45. D. Bahnemann. Ultra-small metal oxide particles: preparation, photophysical characterization and photocatalytic properties. *Isr. J. Chem.*, 33 (1993) 115-136.
46. G. Gauglitz et S. Hubig. Photokinetische Grundlagen moderner Aktinometer. *Z. Phys. Chem. N.F.*, 139 (1984) 237-246.

47. G. Gauglitz et S. Hubig. Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated solutions: A convenient method. *J. Photochem.*, 30 (1985) 121-125.
48. F. G. Moses, R. S. H. Liu et B. M. Monroe. The 'Merry-Go-Round' Quantum Yield Apparatus. *Mol. Photochem.*, 1 (1969) 245-249.
49. M. B. Swanson, W. A. Ivancic, A. M. Saxena, J.D.Allton, G.K.O'Brien, T. Suzuki, H. Nishizawa et M. Nokata. Direct Photolysis of Fenpyroximate in a Buffered Aqueous Solution under a Xenon Lamp. *J. Agric. Food Chem.*, 43 (1995) 513-518.

ANNEXE 1Définitions et unités**Définitions générales**

La **DT50 (Disappearance time 50)** correspond au laps de temps au bout duquel la concentration du produit chimique d'essai est réduite d'un facteur 0.5 ; elle est différente de la demi-vie $t_{1/2}$ lorsque la transformation ne suit pas une cinétique de premier ordre.

La **DT75 (Disappearance time 75)** correspond au laps de temps au bout duquel la concentration du produit chimique d'essai est réduite d'un facteur 0.75.

La **DT90 (Disappearance time 90)** correspond au laps de temps au bout duquel la concentration du produit chimique d'essai est réduite d'un facteur 0.9.

Réaction de premier ordre. La vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration d'une substance unique réactive. La constante de proportionnalité est appelée constante de vitesse de premier ordre (unité s^{-1}). L'inverse de la constante de vitesse de premier ordre est appelé durée de vie (unité s).

La **Demi-vie $t_{1/2}$** est le temps que prend la transformation de 50 % d'un produit chimique d'essai lorsque la transformation peut être décrite par une cinétique de premier ordre ; dans ce cas, elle est indépendante de la concentration.

Durée de vie. La durée de vie d'une entité moléculaire, qui se décompose selon une cinétique de premier ordre, est le temps nécessaire pour que la concentration de l'entité diminue jusqu'à $1/e$ de sa valeur initiale, c'est-à-dire, $c(t = \tau) = c(t = 0)/e$. Statistiquement, cela représente l'espérance de vie de l'entité. Elle est égale à l'inverse de la somme des constantes de vitesse de premier ordre de tous les processus entraînant la décomposition de l'entité moléculaire.

La **Limite de détection (LOD)** est la concentration d'une substance au-dessous de laquelle on ne peut pas distinguer la substance des artefacts analytiques.

La **Limite de quantification (LOQ)** est la concentration d'une substance au-dessous de laquelle on ne peut pas distinguer la concentration avec une précision acceptable.

Produit d'essai. signifie n'importe quel produit chimique, qu'il s'agisse du composé parent ou de produits de transformation pertinents.

Les **Produits de transformation** désignent toutes les substances résultant de réactions de transformation biotiques ou abiotiques du produit chimique d'essai, y compris le CO_2 .

Réaction d'ordre zéro. La vitesse d'une réaction est indépendante de la concentration de la/des substance(s) réactive(s). La constante de proportionnalité est appelée constante de vitesse d'ordre zéro (unité $mol L^{-1} s^{-1}$).

Définitions photochimiques

Les définitions et unités ci-après sont prises dans le Glossaire des termes utilisés en photochimie (Recommandations de l'UICPA 2006) (11). Les unités habituellement utilisées et les unités SI sont fournies. Citation avec l'autorisation de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée.

Absorbance décadique (A), [sans unité]. Logarithme en base 10 (absorbance linéaire) de la puissance rayonnante spectrale incidente (avant l'absorption) P_{λ}^0 divisée par la puissance rayonnante spectrale transmise P_{λ} .

$$A(\lambda) = \lg \left(\frac{P_{\lambda}^0}{P_{\lambda}} \right) = -\log T(\lambda)$$

En pratique, $A(\lambda)$ est le logarithme en base 10 de la puissance spectrale rayonnante d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge transmis à travers un échantillon de référence divisée par celle transmise à travers l'échantillon étudié, toutes deux observées dans des cellules identiques. $T(\lambda)$ est le coefficient de transmission (interne) à la longueur d'onde définie. Il convient de ne plus utiliser les termes absorbance, extinction et densité optique.

Coefficient d'absorption (a), [m^{-1} ou cm^{-1}]. Absorption divisée par le trajet optique, l .

Actinomètre. Système chimique pour la détermination du nombre de photons absorbés au total ou par intervalle de temps dans l'espace défini d'un réacteur chimique. Ce terme est habituellement appliqué à des systèmes utilisés dans les plages de longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible. Des exemples d'actinomètre chimique sont des solutions d'oxalate de fer(III). Des exemples de dispositifs physiques sont les bolomètres, les piles thermoélectriques et les photodiodes. Les actinomètres donnent une valeur lue qui peut être corrélée au nombre de photons détectés. Des exemples d'actinomètres sont donnés dans l'Annexe 5.

Loi de Beer-Lambert. L'absorbance d'un faisceau d'un rayonnement monochromatique focalisé dans un milieu homogène isotrope est proportionnelle au trajet optique d'absorption, l , et à la concentration, c . Cette loi n'est valable que dans les limites de la loi de Lambert et pour des espèces absorbantes ne présentant pas d'aggrégation en fonction de la concentration. La loi peut être exprimée par,

$$A(\lambda) = \lg \left(\frac{P_{\lambda}^0}{P_{\lambda}} \right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l$$

ou

$$P_{\lambda} = P_{\lambda}^0 \cdot 10^{-A(\lambda)} = P_{\lambda}^0 \cdot 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l}$$

où la constante de proportionnalité, $\epsilon(\lambda)$, est appelée coefficient d'absorption molaire décadique et P_{λ}^0 et P_{λ} sont, respectivement, les puissances spectrales rayonnantes incidente et transmise. Pour l en cm et c en mol dm^{-3} ou M, ϵ s'exprimera en $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ou $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ce sont les unités habituellement utilisées. L'unité SI pour ϵ est le $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$.

Chromophore. La partie d'une entité moléculaire constituée par un atome ou un groupe d'atomes dans laquelle la transition électronique responsable d'une bande spectrale donnée est approximativement localisée.

Profondeur de pénétration (de lumière), [m]. L'inverse du coefficient d'absorption. Si le coefficient d'absorption décadique, a , est utilisé, la profondeur de pénétration (a^{-1}) est la distance à laquelle la puissance spectrale rayonnante, P_{λ} , décroît jusqu'à un dixième de sa valeur d'incidence, P_{λ}^0 .

Einstein. Une mole de photons. Largement utilisée, bien que ce ne soit pas une unité SI. L'Einstein est parfois définie comme l'énergie d'une mole de photons. Cette dernière définition n'est pas recommandée.

Transfert d'énergie. Procédé par lequel une entité moléculaire est excitée (par exemple, par absorption d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge ou par chimio-excitation) et un phénomène (un processus physique ou chimique) est provoqué à partir de l'état excité d'une autre entité moléculaire, qui a interagi avec l'entité absorbante initiale. En photochimie mécanistique, le terme a été réservé au procédé photophysique dans lequel un état excité d'une entité moléculaire (le donneur) est désactivé en un état inférieur par transfert d'énergie à une seconde entité moléculaire (l'accepteur), qui passe ainsi à un état d'énergie supérieur. L'excitation peut être électronique, vibratoire, rotationnelle ou translationnelle. Le donneur et l'accepteur peuvent être deux parties de la même molécule, auquel cas le processus est appelé transfert d'énergie intramoléculaire.

État excité. Un état d'énergie plus élevée que l'état fondamental d'une entité chimique. En photochimie, cela veut généralement dire un état excité électroniquement.

Fluence (H_0 , F_0), [Jm^{-2}]. À un point donné dans l'espace, l'énergie radiante, Q , incidente sur une petite sphère en provenance de toutes les directions divisée par la surface en coupe transversale de cette sphère. Le terme est utilisé en photochimie pour exprimer l'énergie délivrée dans un intervalle de temps donné (par exemple par une impulsion laser).

Fréquence (ν ou ω), [s^{-1} ou $rad\ s^{-1}$]. Le nombre de périodes d'onde par unité de temps. La fréquence linéaire, ν , est le nombre de cycles par unité de temps. Pour la fréquence angulaire, on utilise le symbole ω ($= 2\pi\nu$).

État fondamental. L'état de plus basse énergie d'une entité chimique. En photochimie, cela signifie en général l'état électronique fondamental.

Intensité. Terme usuel utilisé indifféremment pour un flux de photons, le taux de fluence, l'irradiance ou la puissance rayonnante. Pour un objet exposé à un rayonnement, il convient maintenant d'utiliser le terme uniquement pour des descriptions qualitatives.

Intensité (d'un élément spectral). Décrit la grandeur de cet élément particulier dans le spectre.

Irradiance (E), [Wm^{-2}]. Le flux radiant ou la puissance rayonnante, P , de toutes les longueurs d'onde incidentes sur un élément de surface infinitésimal contenant le point considéré divisée par la surface de l'élément (dP/dS , expression simplifiée : $E = P/S$ lorsque la puissance rayonnante est constante sur la surface considérée). Pour un faisceau incident parallèle et perpendiculaire non diffusé ou réfléchi par la cible ou son environnement, le taux de fluence (E_0) est un terme équivalent. $E = \int_{\lambda} E_{\lambda} d\lambda$, où E_{λ} est l'irradiance spectrale à la longueur d'onde λ .

Loi de Lambert. La fraction de lumière absorbée par un système est indépendante de la puissance spectrale rayonnante (P^0_{λ}). Cette loi n'est valable que si P^0_{λ} est petite, la diffusion est négligeable, et les processus à plusieurs photons, les populations d'état excité, et les réactions photochimiques sont négligeables.

Lampe. Une source de rayonnement incohérent.

Réacteur carrousel, réacteur à plateau tournant. Appareil dans lequel plusieurs échantillons sont en rotation autour d'une source de rayonnement afin d'exposer chacun d'eux à des quantités égales de rayonnement.

Coefficient d'absorption molaire décadique, [$dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$]. Absorbance décadique divisée par la longueur du trajet optique d'absorption, l , et la concentration, c :

$$\epsilon(\lambda) = \frac{1}{c \cdot l} \cdot \lg \frac{P_{\lambda}^0}{P_{\lambda}} = \frac{A(\lambda)}{c \cdot l}$$

où P_{λ}^0 et P_{λ} représentent, respectivement, les puissances spectrales rayonnantes incidente et transmise. Il convient d'éviter le terme absorptivité molaire décadique pour le coefficient d'absorption molaire décadique. Dans l'usage habituel pour l/cm et c/mol dm⁻³, $\epsilon(\lambda)$ est exprimé en dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ (L mol⁻¹ cm⁻¹, l'unité la plus communément utilisée), qui vaut 0.1 m² mol⁻¹ (unités SI adéquates).

Banc optique. Un appareil pour l'observation et la mesure de phénomènes optiques (définition ne provenant pas de (11)). Dans (12), un banc optique pour des expériences photochimiques est appelé un « banc optique photochimique » (POB).

Réaction photochimique. Cette expression est généralement utilisée pour décrire une réaction chimique résultant de l'absorption d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge.

Photochimie. Branche de la chimie ayant trait aux effets chimiques d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge.

Photodégradation. La transformation photochimique d'une molécule en fragments, habituellement dans un processus d'oxydation. Ce terme est largement utilisé dans la destruction (oxydation) de polluants par des procédés utilisant les UV.

Photolyse. Clivage d'une liaison induit par un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge. Le terme est souvent utilisé de manière incorrecte pour décrire l'irradiation d'un échantillon, bien que dans la photolyse éclair combinatoire cette utilisation soit acceptée.

Photon. Le quantum d'énergie électromagnétique à une fréquence donnée. Cette énergie, $E = h\nu$, est le produit de la constante de Planck (h) et de la fréquence du rayonnement (ν).

Flux photonique (q_p), [s⁻¹]. Nombre de photons (quanta de rayonnement, N_p) par intervalle de temps.

Irradiance photonique (E_p), [m⁻² s⁻¹]. Nombre de photons (quanta de rayonnement, N_p) par intervalle de temps (flux photonique), q_p , incident provenant de toutes les directions ascendantes sur un petit élément de surface contenant le point considéré divisé par la surface de l'élément. Cette quantité peut être utilisée sur la base d'une quantité chimique en divisant E_p par la constante d'Avogadro, le symbole étant alors $E_{n,p}$, l'expression « irradiance photonique sur la base d'une quantité », l'unité SI est la mol m⁻² s⁻¹ ; l'unité usuelle est l'Einstein m⁻² s⁻¹.

Photo-oxydation. Réactions induites par la lumière. Les processus courants sont :

- La perte d'un ou plusieurs électrons provenant d'une espèce chimique résultant d'une photo-excitation de cette espèce ;
- La réaction d'une substance avec de l'oxygène sous l'influence de la lumière. Lorsque l'oxygène reste dans le produit, ce dernier processus est également appelé photo-oxygénation. Les réactions dans lesquelles ni le substrat ni l'oxygène ne sont excités électroniquement sont parfois appelées « oxydations photo-initiées ».

Photoréductions. Réactions de réduction induites par la lumière. Les processus courants sont :

- L'ajout d'un ou plusieurs électrons à une espèce photo-excitée ;

- L'hydrogénation photochimique d'une substance. Les réactions dans lesquelles le substrat n'est pas excité électroniquement sont parfois appelées « réductions photo-initiées ».

Photosensibilisation. Le processus par lequel une modification photochimique ou photophysique se produit dans une entité moléculaire du fait de l'absorption initiale d'un rayonnement par une autre entité moléculaire appelée photosensibilisateur. En photochimie mécanistique, le terme est limité aux cas dans lesquels le photosensibilisateur n'est pas consommé dans la réaction.

Processus photochimique primaire (photoréaction primaire). Processus chimique élémentaire subi par une entité moléculaire excitée électroniquement en donnant un photoproduit primaire.

(Photo)produit primaire. La première entité chimique observable qui est produite dans le processus photochimique primaire et qui est chimiquement distincte de la substance réagissante.

Quantum (d'un rayonnement). Une particule élémentaire d'énergie électromagnétique au sens de la dualité onde-particule.

Rendement quantique (Φ). Le nombre d'événements définis qui se produisent par photon absorbé par le système. Le rendement quantique intégral est :

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{nombre d'événements}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Pour une réaction photochimique,

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{Quantité de substance réactive consommé ou de produits formé}}{\text{Quantité de photons absorbés}}$$

Le rendement quantique différentiel est

$$\Phi(\lambda) = \frac{dx/dt}{q_{n,p}^0 \cdot (1 - 10^{-A(\lambda)})}$$

où dx/dt est la vitesse de variation d'une quantité mesurable (propriété spectrale ou une quelconque autre propriété), et $q_{n,p}^0$ la quantité de photons (mole ou son équivalent en Einstein) incidente (avant l'absorption) par intervalle de temps (flux photonique, sur la base d'une quantité). $A(\lambda)$ est l'absorbance décadique à la longueur d'onde d'excitation. Au sens strict, l'expression « rendement quantique » s'applique seulement pour une excitation monochromatique. Φ peut être utilisé pour des processus photophysiques ou des réactions photochimiques.

Énergie radiante (Q), [J]. L'énergie totale émise, transférée ou reçue sous la forme d'un rayonnement de toutes les longueurs d'onde dans une période de temps définie ($Q = \int_{\lambda} Q_{\lambda} d\lambda$). Elle est le produit de la puissance rayonnante et du temps, t : $Q = P t$ lorsque la puissance rayonnante est constante pendant le temps considéré.

Exposition au rayonnement (H), [Jm^{-2}]. L'irradiance, E , intégrée pendant la durée du rayonnement ($\int E dt$, expression simplifiée $H = E t$ lorsque l'irradiance est constante pendant la durée considérée).

Puissance rayonnante (P), [Js^{-1} ou W]. Puissance émise, transférée ou reçue sous la forme d'un rayonnement.

Oxygène moléculaire singulet. La molécule d'oxygène (dioxygène), O₂, dans un état singulet excité. L'état fondamental de l'oxygène est un triplet $^3\Sigma_g^-$. Les deux états singulets métastables dérivés de la configuration de l'état fondamental sont $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$. L'utilisation de l'expression « oxygène singulet » seule, sans mention de l'espèce chimique, est déconseillée puisqu'elle peut également désigner un atome d'oxygène dans un état excité 1S ou 1D .

État singulet. Un état ayant un nombre quantique de spins électroniques total égal à 0.

Décalage dû au solvant. Un décalage dans la fréquence d'une bande spectrale d'une espèce chimique provenant de son interaction avec son environnement de solvant. Un décalage bathochrome, également connu par « décalage vers le rouge », désigne le décalage d'une bande spectrale vers des fréquences plus basses (longueurs d'onde plus longues) sous l'effet de l'interaction avec le solvant. Un décalage hypsochrome, également connu par « décalage vers le bleu », désigne le décalage d'une bande spectrale vers des fréquences plus élevées (longueurs d'onde plus courtes) sous l'effet de l'interaction avec le solvant.

Flux photonique spectral ($q_{p,\lambda}$), [$s^{-1} m^{-1}$ ou $s^{-1} nm^{-1}$]. Dérivée du flux photonique, sur une base numérique, q_p , par rapport à la longueur d'onde, λ . Cette quantité peut être exprimée sur la base d'une quantité chimique en divisant $q_{p,\lambda}$ par la constante d'Avogadro, le nom est donc « flux photonique spectral, sur la base d'une quantité », le symbole est $q_{n,p,\lambda}$ et l'unité SI est en mol $s^{-1} m^{-1}$; l'unité usuelle est l'Einstein $s^{-1} nm^{-1}$.

Irradiance photonique spectrale ($E_{p,\lambda}$), [$s^{-1} m^{-3}$ ou $s^{-1} cm^{-2} nm^{-1}$]. Dérivée de l'irradiance photonique, E_p , par rapport à la longueur d'onde, λ . Cette quantité peut être exprimée sur la base d'une quantité chimique en divisant $E_{p,\lambda}$ par la constante d'Avogadro, le nom devient alors « irradiance photonique spectrale, sur la base d'une quantité », le symbole est $E_{n,p,\lambda}$ et l'unité SI est en mol $s^{-1} m^{-3}$; l'unité usuelle est l'Einstein $s^{-1} m^{-2} nm^{-1}$.

Irradiance spectrale (E_λ), [Wm^{-3} ou $Wm^{-2} nm^{-1}$]. Dérivée de l'irradiance, E , par rapport à la longueur d'onde, λ .

État triplet. Un état ayant un nombre quantique de spins électroniques total de 1.

Longueur d'onde (λ). La distance, mesurée le long de la ligne de propagation, entre deux points correspondants sur des ondes adjacentes. La longueur d'onde dépend du milieu dans lequel l'onde se propage.

Nombre d'onde (σ , ν), [m^{-1} ou cm^{-1}]. L'inverse de la longueur d'onde, λ , ou le nombre d'oscillations par unité de longueur le long de la direction de propagation.

Lampe au xénon. Une source intense de lumière ultraviolette, visible et dans le proche infrarouge produite par une décharge électrique dans du xénon sous pression élevée.

ANNEXE 2

Symboles et unités liés à la photochimie

Tableau 1 : Symboles et unités liés à la photochimie avec leurs unités SI et les unités utilisées habituellement

Symbole	Nom	Unités SI	Unités usuelles
A	Absorbance	sans unité	sans unité
a	Coefficient d'absorption décadique	m ⁻¹	cm ⁻¹
D	Atténuation	sans unité	sans unité
E	Irradiance	W m ⁻²	W cm ⁻²
E ₀	Vitesse/taux de fluence	W m ⁻²	
E _p	Irradiance photonique, sur la base d'une quantité	mol s ⁻¹ m ⁻²	mol s ⁻¹ cm ⁻²
E _{p,□}	Irradiance photonique spectrale, sur la base d'une quantité	mol s ⁻¹ m ⁻³	mol s ⁻¹ cm ⁻² nm ⁻¹
ε	Coefficient d'absorption molaire décadique	m ² mol ⁻¹	dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹ ou L mol ⁻¹ cm ⁻¹
Φ	Rendement quantique	sans unité	sans unité
H	Exposition au rayonnement	J m ⁻²	
H ₀	Fluence	J m ⁻²	
λ	Longueur d'onde	m	nm
ν; σ	Nombre d'onde	m ⁻¹	cm ⁻¹
P	Puissance rayonnante	W = J s ⁻¹	
Q	Énergie radiante	J	

Note :

Irradiance photonique

Le symbole I_{λ} a été utilisé dans cette Ligne directrice pour « l'irradiance photonique » sans exception sur la base d'une quantité. Pour un produit chimique exposé à un rayonnement polychromatique par un certain nombre de photons sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ , $I_{0\lambda}$ est utilisé avec l'unité mmol cm⁻² s⁻¹.

Irradiance photonique solaire quotidienne moyenne

Le symbole L_{λ} a été utilisé dans cette Ligne directrice pour « l'irradiance photonique solaire quotidienne moyenne » sans exception sur la base d'une quantité. Pour un produit chimique exposé à la lumière solaire (une source de lumière polychromatique) sur un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ centré sur la longueur d'onde λ , L_{λ} est utilisé avec l'unité mmol cm⁻² d⁻¹.

ANNEXE 3

Dérivations d'équations choisiesÉquations de base (12) :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_\lambda = -\Phi \cdot I_{\lambda(\text{abs par chim})} = -\frac{\Phi}{D_{\text{sys}}} \cdot I_{0\lambda} \cdot F_{\lambda(\text{abs par sys})} \cdot F_{\lambda(\text{abs par chim})} \quad 3-1$$

$$\frac{dc}{dt} = -\Phi \sum_{290}^{800} I_{\lambda(\text{abs par chim})} = -\frac{\Phi}{D_{\text{sys}}} \sum_{290}^{800} I_{0\lambda} \cdot F_{\lambda(\text{abs par sys})} \cdot F_{\lambda(\text{abs par chim})} \quad 3-2$$

où :

- c = concentration du produit chimique [mol L⁻¹]
 Φ = rendement quantique
 $I_{\lambda(\text{abs par chim})}$ = vitesse d'absorption de photons par le produit chimique sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde λ [mmol cm⁻³ d¹]
 D_{sys} = profondeur du système irradié [cm] = volume du système irradié/surface d'incidence
 $I_{0\lambda}$ = irradiance photonique incidente sur un intervalle de 1 nm centré à la longueur d'onde λ [mmol cm⁻² d⁻¹]
 $F_{\lambda(\text{abs par sys})}$ = fraction d'irradiance photonique incidente absorbée par le système
 $F_{\lambda(\text{abs par chim})}$ = fraction d'irradiance photonique incidente absorbée par le produit chimique

$$F_{\lambda(\text{abs par sys})} = \frac{I_{0\lambda} - I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} = \frac{I_{0\lambda} (1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l})}{I_{0\lambda}} = 1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l} \quad 3-3$$

$$F_{\lambda(\text{abs par chim})} = \frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c} \quad 3-4$$

où :

- α_λ = coefficient d'atténuation du système à la longueur d'onde λ [cm⁻¹]
 ϵ_λ = coefficient d'absorption molaire décadique du produit chimique à la longueur d'onde λ [L mol⁻¹ cm⁻¹]
 l = trajet optique [cm]

L'insertion des équations 3-3 et 3-4 dans l'équation 3-1 donne :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_\lambda = -\frac{\Phi}{D_{\text{sys}}} \cdot I_{0\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c}\right) \quad 3-5$$

La sommation de l'équation 3-5 sur toutes les longueurs d'onde de 290 nm à 800 nm donne :

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\Phi}{D_{\text{sys}}} \sum_{290}^{800} \left[I_{0\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c}\right) \right] \quad 3-6$$

Pour un rayonnement solaire sur un système aqueux (12),

$$I_{0\lambda(\text{solaire})}(t) = I_{d\lambda}(t) + I_{s\lambda}(t) \quad 3-7$$

$$\bar{l}_d \cong D_{sys} \cdot \sec \theta(t) \quad 3-8$$

$$\bar{l}_s = 1.2 \cdot D_{sys} \quad 3-9$$

où :

$I_{0\lambda(\text{solaire})}(t)$	=	irradiance photonique solaire incidente totale en fonction du temps
$I_{d\lambda}(t)$	=	irradiance photonique solaire incidente directe en fonction du temps
$I_{s\lambda}(t)$	=	irradiance photonique solaire incidente d'un rayonnement céleste en fonction du temps
\bar{l}_d	=	trajet optique moyen pour un rayonnement direct [cm]
\bar{l}_s	=	trajet optique moyen pour un rayonnement céleste [cm]
$\theta(t)$	=	angle de réflexion

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\Phi}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \left[\left\{ I_{d\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) D_{sys} \sec \theta} \right) + I_{s\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) 1.2 D_{sys}} \right) \right\} \cdot \left(\frac{\epsilon_\lambda \cdot c}{\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda \cdot c} \right) \right] \quad 3-10$$

Dérivation de l'équation 5 dans le texte principal (12) :

$$10^{-x} = \exp(-2.3 \cdot x) \quad 3-11$$

Donc :

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l} = 1 - \exp[-2.3 \cdot (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l] = 1 - \exp(-x) \quad 3-12$$

où :

$$x = 2.3 \cdot (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l = 2.3 \cdot A \quad 3-13$$

A = absorbance décadique de la solution

Une expansion en série de l'exponentielle dans l'équation 3-12 donne :

$$1 - \exp(-x) = x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \dots \quad 3-14$$

Pour une solution optiquement diluée d'un produit chimique d'essai dans de l'eau pure ou dans une eau peu profonde ou près de la surface d'une eau naturelle, telle que l'absorbance décadique du système est < 0.02 ,

tous les termes plus élevés dans l'équation 3-14 sont petits comparativement à x , de telle sorte que l'équation 3-14 se réduit à :

$$1 - \exp(-x) \cong x \quad 3-15$$

La combinaison des équations 3-13 et 3-15 avec l'équation 3-12 donne pour une solution optiquement diluée d'un produit chimique d'essai dans de l'eau pure ou de l'eau peu profonde claire ou près de la surface d'une eau naturelle :

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l} = 2.3 \cdot (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) l \quad 3-16$$

La substitution de l'équation 3-16 dans l'équation 3-6 et l'élimination des termes identiques résultants dans le numérateur et le dénominateur donnent pour une solution optiquement diluée d'un produit chimique d'essai dans de l'eau pure ou dans de l'eau peu profonde claire ou près de la surface d'une eau naturelle :

$$\frac{dc}{dt} = - \left(2.3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda I_{0\lambda} \right) c \quad 3-17$$

En comparant l'équation 3-17 à l'équation 1 dans le texte principal, on peut voir que pour un produit chimique d'essai dans une solution optiquement diluée dans de l'eau pure ou dans de l'eau peu profonde claire ou près de la surface d'une eau naturelle, la constante de vitesse de photolyse directe est donnée par :

$$k_d = 2.3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda I_{0\lambda} \quad 3-18$$

où l'équation 3-18 est identique à l'équation 5 du texte principal.

Dérivation de l'équation 6 dans le texte principal (12)

Par analogie avec l'équation 3-16, on peut voir que pour une solution optiquement diluée, après irradiation solaire, d'un produit chimique à tester dans de l'eau pure ou dans de l'eau peu profonde claire ou près de la surface d'une eau naturelle telle que l'absorbance décadique du système est < 0.02 ,

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) D_{sys} \sec \theta} \cong 2.3 \cdot (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) D_{sys} \sec \theta \quad 3-19$$

$$1 - 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) 1.2 D_{sys}} \cong 2.3 \cdot (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda c) 1.2 D_{sys} \quad 3-20$$

La substitution des équations 3-19 et 3-20 dans l'équation 1 et l'élimination des termes identiques résultants dans le numérateur et le dénominateur donnent :

$$\frac{dc}{dt} = - \left(2.3 \Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda Z_\lambda(t) \right) \cdot c \quad 3-21$$

où :

$$Z_\lambda(t) = I_{d\lambda}(t) \cdot \sec \theta + 1.2 I_{s\lambda}(t) \quad 3-22$$

L'équation 3-21 donne la vitesse de photolyse directe en fonction du temps car l'irradiance photonique solaire à une quelconque longueur d'onde donnée varie au cours du temps comme représenté par $Z(t)$ pour une solution optiquement diluée.

$$\overline{Z_\lambda(t)} = \frac{\int_0^{24} Z_\lambda(t) dt}{24 \text{ heures}} \quad 3-23$$

Mill et coll. (1985) ont défini des valeurs d'irradiance solaire moyennes en 24 heures par :

$$L_\lambda = 2.3 \cdot \overline{Z_\lambda} \quad 3-24$$

La substitution de l'équation 3-24 dans 3-21 donne la vitesse de photolyse directe moyenne sur une période de 24 heures :

$$\overline{\left(\frac{dc}{dt}\right)} = - \left(\Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda L_\lambda \right) \cdot c \quad 3-25$$

En comparant l'équation 3-24 à l'équation 1 dans le texte principal, on peut voir que pour une solution optiquement diluée d'un produit chimique d'essai dans de l'eau pure ou dans une eau peu profonde claire ou près de la surface d'une eau naturelle exposée à la lumière solaire, la constante de vitesse de photolyse directe moyenne en 24 heures est donnée par :

$$\overline{k_{d(\text{solaire})}} = \Phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda L_\lambda \quad 3-26$$

où l'équation 3-26 est identique à l'équation 6 dans le texte principal.

Dérivation de l'équation 7 dans le texte principal

Le réarrangement de l'équation 3-2 donne la vitesse d'absorption de photons totale par le produit chimique d'essai :

$$I_{(\text{abs par chim})} = \sum_{290}^{800} I_{\lambda(\text{abs par chim})} = - \frac{1}{\Phi} \frac{dc}{dt} \quad 3-27$$

où :

$$\begin{aligned} I_{(\text{abs par chim})} &= \text{vitesse d'absorption photonique totale par le produit chimique [mmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}] \\ I_{\lambda(\text{abs par chim})} &= \text{vitesse d'absorption photonique par le produit chimique sur un intervalle de 1 nm centré sur la longueur d'onde } \lambda \text{ [mmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}] \end{aligned}$$

La multiplication des équations 3-17 et 3-25 par $-1/\Phi$ donne la vitesse d'absorption photonique totale par le produit chimique d'essai dans une solution optiquement diluée exposée, respectivement, à une lampe à arc au xénon ou à un rayonnement solaire :

$$I_{(\text{xénon}, \text{abs par chim})} = \left(2.3 \frac{l}{D_{\text{sys}}} \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda I_{0\lambda(\text{xénon})} \right) \cdot c_{\text{xénon}} \quad 3-28$$

$$I_{(\text{solaire}, \text{abs par chim})} = \left(\sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda L_\lambda \right) \cdot c_{\text{solaire}} \quad 3-29$$

Le nombre total de photons absorbés par un produit chimique d'essai dans une solution de densité optique faible sur X jours de rayonnement d'une lampe à arc au xénon ou sur 30 jours de rayonnement solaire est donné respectivement par :

$$\frac{\text{Nombre total de photons abs par chim}}{cm^3} = \text{(X jours xénon)} \left(2.3 \frac{l}{D_{sys}} \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda}(\text{xénon}) \right) \cdot \overline{c_{xénon}} \quad 3-30$$

$$\frac{\text{Nombre total de photons abs par chim}}{cm^3} = \text{(30 jours solaire)} \left(\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda} \right) \cdot \overline{c_{solaire}} \quad 3-31$$

Le nombre de jours (X) de rayonnement constant par une lampe à arc au xénon avec filtre qui est équivalente à 30 jours de rayonnement solaire d'une eau d'absorbance (décadique) faible peut être obtenu en égalant les équations 3-30 et 3-31, en faisant l'hypothèse que la concentration moyenne sur 30 jours du rayonnement solaire ($c_{solaire}$) est égale à la concentration moyenne sur X jours du rayonnement constant par une lampe à arc au xénon ($c_{xénon}$), en résolvant pour X et en remplaçant D_{sys} par D_{cell} :

$$X \text{ jours xénon} = \left(\frac{30}{2.3} \frac{D_{cell}}{l} \right) \frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda}(\text{xénon})} = \left(13 \frac{D_{sys}}{l} \right) \frac{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda}(\text{xénon})} \quad 3-32$$

où l'équation 3-32 est identique à l'équation 7 dans le texte principal.

Dérivation de l'équation 12 dans le texte principal

La division de l'équation 3-26 (pour la constante de vitesse de premier ordre d'un produit chimique d'essai dans une solution optiquement diluée exposée à la lumière solaire) par l'équation 3-18 (pour la constante de vitesse de premier ordre d'un produit chimique d'essai dans une solution optiquement diluée exposée à une lampe à arc au xénon avec filtre, c'est-à-dire $k_d = k_{d(xénon)}$, $I_{0\lambda} = I_{0\lambda(xénon)}$, et $D_{sys} = D_{cell}$) et un réarrangement donnent :

$$k_{d(solaire)} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{D_{cell}}{l} \frac{k_{d(xénon)} \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(xénon)}} \quad 3-33$$

où l'équation 3-33 est identique à l'équation 12 dans le texte principal.

ANNEXE 4**Préparation de milieux d'essai de photolyse directe**

Les normes Type IIA de l'ASTM concernant l'eau conseillent de préparer des solutions tampons pour les études de photolyse directe. Cette eau est décrite dans les spécifications de la norme ASTM D 1193-99 pour l'eau qualité réactive. Ce document peut être obtenu auprès de l'ASTM. Aux États-Unis, ce document peut être obtenu auprès de :

American Society for Testing and Materials (ASTM)
1961 Race Street
Philadelphia, Pennsylvanie 19103

Hors États-Unis, voir <http://www.astm.org/dist.htm>. Une façon de procéder conseillée pour préparer des tampons destinés à des études de photolyse directe est donnée dans l'OPPTS 835.2210 de l'USEPA Direct Photolysis Rate in Water by Sunlight (2). Cette ligne directrice recommande :

- La préparation de toutes les solutions tampons à 25 °C
- L'utilisation de produits chimiques de qualité analyse exempts d'impuretés qui pourraient se comporter comme des photosensibilisateurs
- Pour des pH dans la plage de 3 à 6, utilisation de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{HCl}$
- Pour des pH dans la plage de 6 à 8, utilisation de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$
- Pour des pH dans la plage de 8 à 10, utilisation de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$
- Utilisation de modes opératoires tels que ceux décrits dans le Handbook of Chemistry and Physics ou par toute autre méthode bien établie.
- Toujours contrôler le pH avec un pHmètre bien étalonné.
- Utilisation de la concentration minimale de tampon (au moins $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$).

Pour préparer les solutions d'essai destinées à des études de photolyse directe, ajouter la solution tampon au produit chimique d'essai pour obtenir le pH souhaité. Si nécessaire, ajuster le pH avec 1 mol L^{-1} de HCl ou NaOH. Il est hautement conseillé de déterminer la concentration réelle du produit chimique d'essai dans la solution d'essai avant le début de l'étude.

ANNEXE 5Avantages et inconvénients d'un rayonnement monochromatique et polychromatique

1. Le principal avantage de l'utilisation d'un rayonnement monochromatique pour déterminer le rendement quantique du produit chimique d'essai est qu'il élimine la nécessité de mesurer directement le rayonnement monochromatique incident (voir les équations 16 à 18 dans le texte principal). Cependant, un inconvénient est que la détermination du rendement quantique prendra plus de temps avec un rayonnement monochromatique qu'en utilisant un rayonnement polychromatique car l'actinomètre et le produit chimique d'essai absorbent les irradiances photoniques à une seule longueur d'onde plutôt que sur plusieurs longueurs d'onde.

2. Le principal avantage de l'utilisation d'un rayonnement polychromatique (lampe à arc au xénon avec filtre ou lumière solaire) au lieu d'un rayonnement monochromatique pour déterminer le rendement quantique d'un produit chimique d'essai est que le temps requis pour déterminer le rendement quantique peut être substantiellement plus court (8). La raison vient de l'absorption des irradiances photoniques par l'actinomètre et le produit chimique d'essai sur plusieurs longueurs d'onde au lieu d'une seule longueur d'onde. Le principal inconvénient de l'utilisation d'un rayonnement polychromatique pour déterminer le rendement quantique d'un produit chimique d'essai est que, à la différence d'un rayonnement monochromatique (voir les équations 19 et 20 dans le texte principal), son utilisation nécessite la détermination de l'irradiance photonique.

3. L'avantage de l'utilisation de lumière solaire au lieu d'une lampe à arc au xénon avec filtre, lorsqu'on utilise un rayonnement polychromatique pour déterminer le rendement quantique, est que l'on dispose facilement de tableaux d'intensités solaires moyennes en fonction de la saison et de la latitude. Également, si l'on utilise la lumière solaire, cela supprime la nécessité d'avoir une source de lumière artificielle monochromatique ou polychromatique. Cependant, en lumière solaire, il est nécessaire de disposer d'un actinomètre avec un rendement quantique ajustable de manière à pouvoir ajuster la vitesse de photolyse directe de l'actinomètre pour qu'elle soit comparable à celle du produit chimique d'essai dans les mêmes conditions de rayonnement (2) (12). L'exposition en parallèle du produit chimique d'essai et de l'actinomètre à la lumière solaire sur des périodes de temps comparables minimise les erreurs dues à des modifications d'irradiance solaire résultant de brouillard, d'une couverture nuageuse variable, etc. (12) (33).

4. Un exemple d'actinomètre ayant un rendement quantique ajustable est l'actinomètre de p-nitroacétophénone-pyridine (PNAP-PYR) (37). Pour une solution de p-nitroacétophénone $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, le rendement quantique de l'actinomètre dans des expériences effectuées avec un rayonnement monochromatique à 313 nm peut être ajusté en faisant varier la concentration de pyridine dans la solution selon l'équation suivante (2) (12) :

$$\Phi_{act} = 0.0169 \cdot c(\text{pyridine}) \quad 5-1$$

où

Φ_{act} = rendement quantique de la p-nitroacétophénone $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹
 $c(\text{pyridine})$ = concentration molaire de pyridine

5. Les actinomètres chimiques appropriés utilisés dans des études photochimiques en milieu aqueux sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : (Systèmes) actinomètres appropriés. $\Delta\lambda/\text{nm}$ = plage de longueurs d'onde optimales pour leur utilisation reprise de (12), (28) ; Φ (solvant) = rendement quantique Φ de l'actinomètre repris de (12), (28) dans le solvant usuel (un rendement quantique indépendant de la longueur d'onde est désigné en abrégé par $\Phi(\lambda)=\text{const}$); bibliographie = exemples de références d'applications typiques.

	Système actinométrique	$\Delta\lambda/\text{nm}$	Φ (solvant)	Bibliographie
(a)	p-nitroacétophénone/pyridine	290-370	variable, $\Phi(\lambda)=\text{const}$ (eau, 1 % CH_3CN)	(37) (37)
(b)	p-nitroanisole/pyridine	290-370	variable, $\Phi(\lambda)=\text{const}$ (eau, 1 % CH_3CN)	(38) (37)
(c)	valérophénone	290-330	$\sim 0.98\pm 0.04$ (eau)	(39) (39)
(d)	ferrioxalate	250-500	1.25-0.9 (eau)	(40), (41), (21) (34), (42), (43)
(e)	o-nitrobenzaldéhyde	300-410	0.5 (acétone ou CH_2Cl_2)	(21) (37)
(f)	sel de Reinecke	316-750	~ 0.3 (eau)	(12)
(g)	aberchrome 540	310-375	0.2 (toluène)	(44) (45)
(h)	azobenzène	230-460	$\Phi(\text{trans} \rightarrow \text{cis})=0.14$ $\Phi(\text{cis} \rightarrow \text{trans})=0.48$ (méthanol)	(46) (47)
(i)	acide oxalique/sulfate d'uranyle	200-500	0.5-0.6 (0.1 mol/L H_2SO_4)	(8)

6. Les deux premiers actinomètres cités dans le Tableau 2 ont des rendements quantiques ajustables et sont donc particulièrement utiles lorsqu'on utilise le rayonnement solaire (12). Les trois premiers actinomètres cités dans le tableau sont des actinomètres de densité optique basse et les six derniers sont des actinomètres de densité optique élevée. D'autres actinomètres chimiques sont décrits dans le document de l'UICPA sur les actinomètres chimiques (28).

ANNEXE 6

Montages expérimentaux

De nombreux montages expérimentaux différents ont été publiés pour étudier des réactions de photolyse en solution. Une configuration utilisée couramment est le réacteur photochimique de type « carrousel ». La première publication originale de Moses (48) décrit déjà le montage détaillé, les croquis techniques peuvent être trouvés dans (42), et l'on peut trouver une discussion générale de l'application d'un appareil de type « carrousel » dans des études de photolyse dans (12) (42). Les réacteurs photochimiques de type « carrousel » sont disponibles dans le commerce et un appareil utilisé dans la pratique est représenté dans la Figure 2.

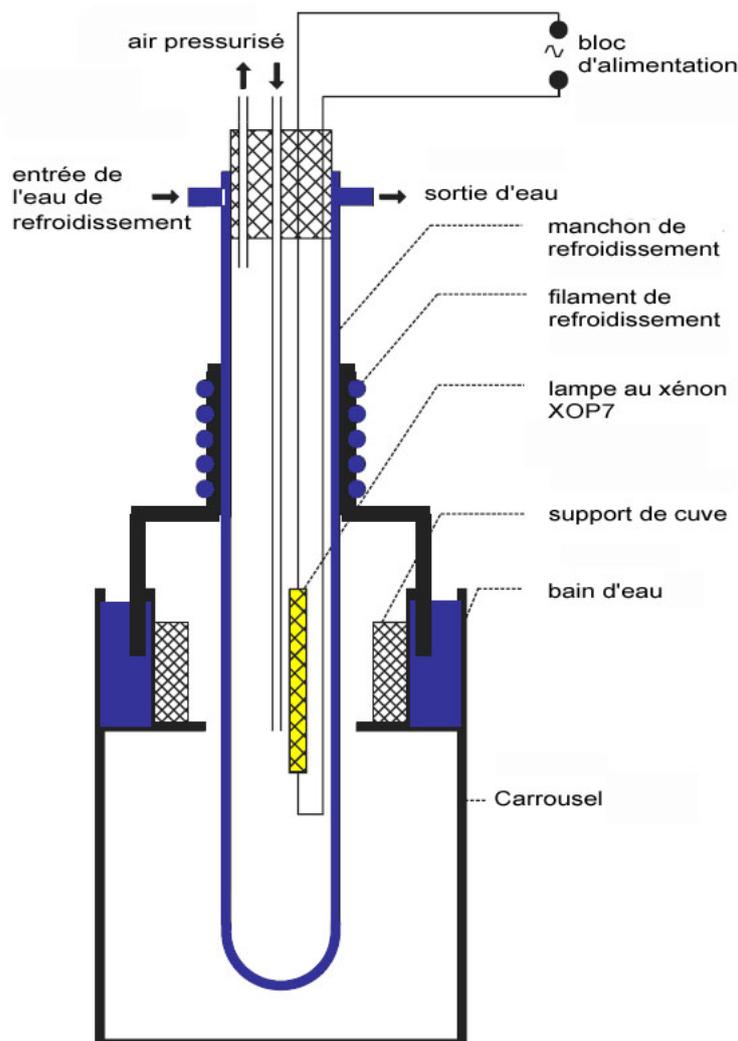


Figure 2 : Un appareil de type « Carrousel » typique pour la photolyse en parallèle de jusqu'à 10 cuves ($l = 1 \text{ cm}$, $V = 3.5 \text{ cm}$) utilisant une source lumineuse de xénon.

Le second appareil le plus courant dans les études de photolyse est un « banc optique ». Le principe du montage d'un banc optique est par exemple étudié dans (12) et un exemple est représenté dans la Figure 3.

D'autres exemples utilisés dans des expériences de photolyse en solution comprennent des montages pour des irradiances homogènes utilisant des sources lumineuses au xénon (30) (31), des systèmes à flux continu (24) et des montages pour piéger les substances volatiles (27) (49). Un appareil de type « Suntest » capable

de photolyser également de grands volumes est représenté dans la Figure 4. Il existe sur le marché un grand nombre de modèles de ce type d'appareil de rayonnement, proposés par différentes sociétés.

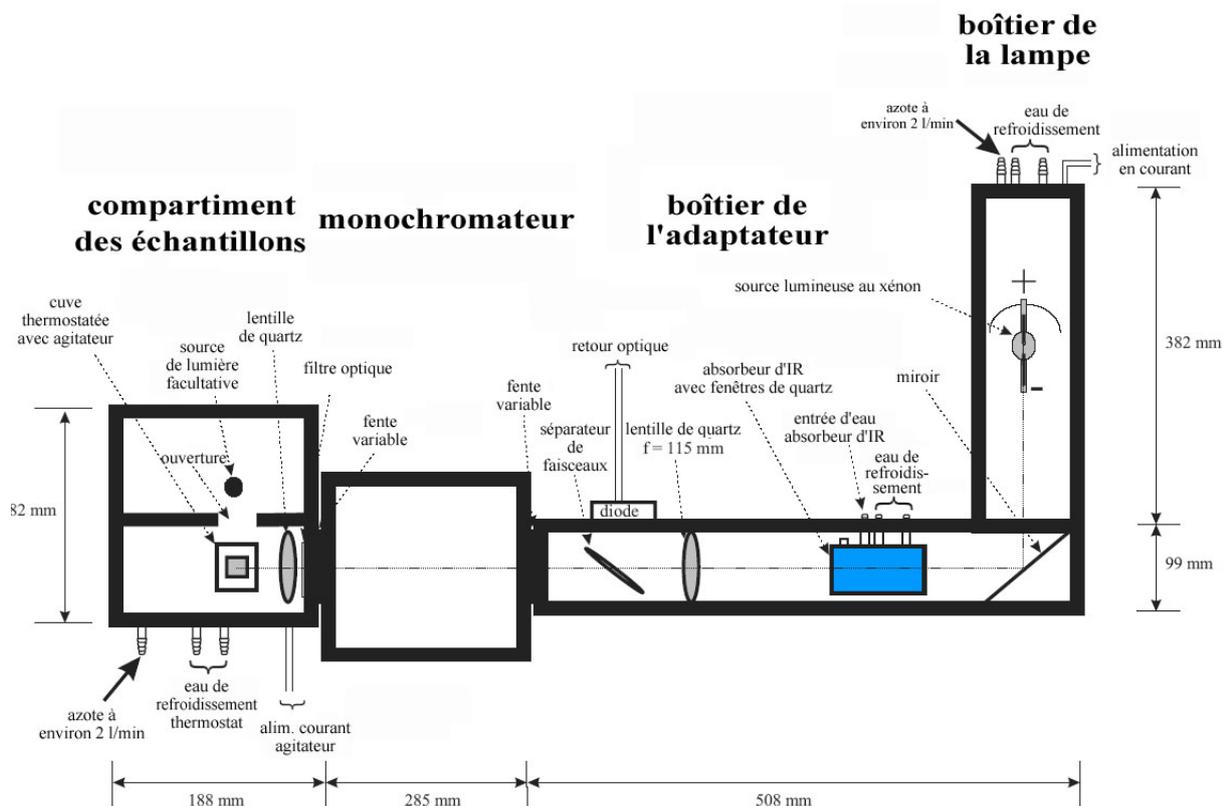
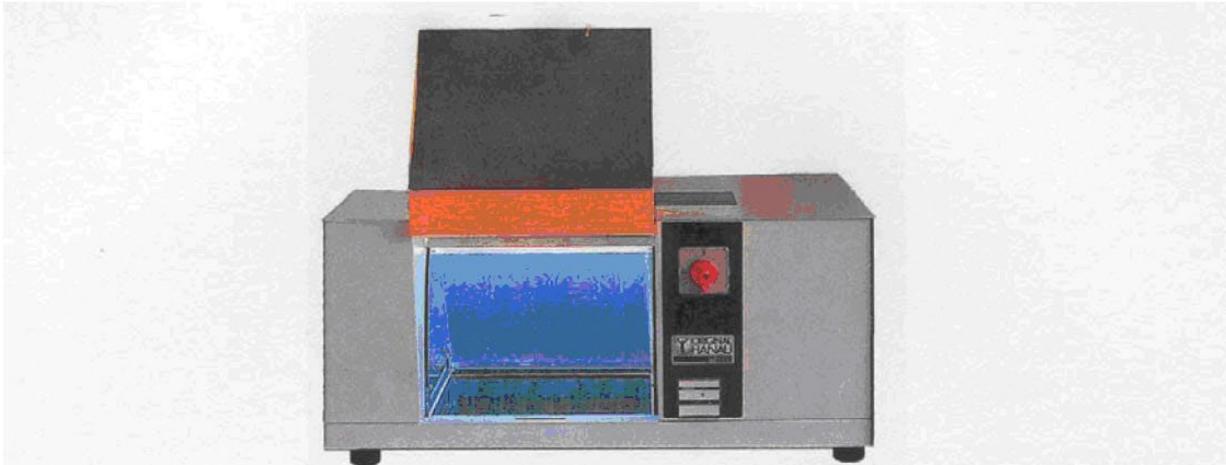
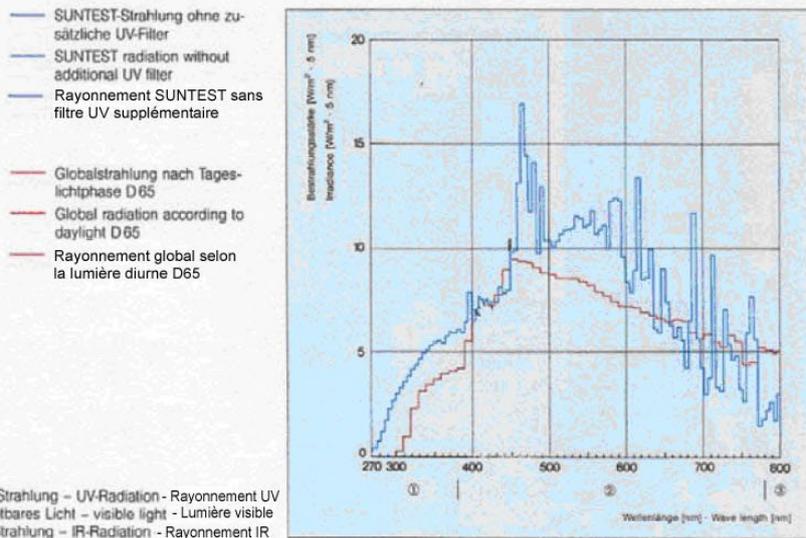


Figure 3 : Schéma d'un « banc optique » pour étudier des réactions de photolyse étudiées en fonction des longueurs d'onde par le biais d'un monochromateur.



Distribution de lumière spectrale de la lampe au xénon par comparaison avec le rayonnement global



Rayonnement global (données provenant de la Publication CIE n° 20, 1972)

Longueur d'onde (nm)	Irradiance ($W \cdot m^{-2}$)	Pourcentage du rayonnement total dans chaque plage (%)
280-400	68	6.1
400-800	580	51.8
800-1400	329	29.4
1400-3000	143	12.7
Total	1120	100
Somme (280-800) :		57.9

Figure 4 : Un appareil de type « Suntest » (Heraeus, Hanau, Allemagne) pour étudier des réactions de photolyse en utilisant une lampe au xénon comme source de lumière polychromatique.

ANNEXE 7Exemples

Des exemples illustrant des vitesses de photolyse directe maximales $k_{d(\max)}$ (équation 10), de photoréactions du produit chimique d'essai, de détermination de rendements quantiques à l'aide de sources de lumière artificielle et de lumière solaire sont déjà disponibles dans (2) (12) (17) (18).

Exemple pour le Niveau 1 : Estimation de la constante de vitesse de photolyse directe maximale possible

Des constantes de vitesse de photolyse directe maximales possibles $k_{d(\max)}$ (équation 10) pour quatre produits chimiques d'essai utilisés dans une région de latitude 40° ayant les concentrations les plus élevées connues dans l'environnement en été doivent être estimées. On peut trouver des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_λ) pour différentes saisons et latitudes, par exemple dans (2) (12) (18). À titre d'exemple des valeurs de L_λ à 40° de latitude pendant l'été pour $\lambda = 297.5 - 380$ nm ont été prises dans (2) et reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Longueurs d'onde et irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_λ) (sur la base d'une quantité, prise dans (2)) pour l'intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$ à 40° de latitude pendant la saison estivale. L_λ inférieure à 296.2 nm (longueur d'onde de départ du premier intervalle de longueur d'onde) vaut zéro et n'est pas indiquée.

Longueur d'onde et intervalles				Irradiance photonique solaire quotidienne
λ_{centre} nm	$\lambda_{\text{début}}$ nm	λ_{fin} Nm	$\Delta\lambda$ nm	L_λ (sur la base d'une quantité) $\text{mmol cm}^{-2} \text{d}^{-1}$
297.5	296.2	298.7	2.5	$6.17 \cdot 10^{-5}$
300.0	298.7	301.2	2.5	$2.70 \cdot 10^{-4}$
302.5	301.2	303.7	2.5	$8.30 \cdot 10^{-4}$
305.0	303.7	306.2	2.5	$1.95 \cdot 10^{-3}$
307.5	306.2	308.7	2.5	$3.74 \cdot 10^{-3}$
310.0	308.7	311.2	2.5	$6.17 \cdot 10^{-3}$
312.5	311.2	313.7	2.5	$9.07 \cdot 10^{-3}$
315.0	313.7	316.2	2.5	$1.22 \cdot 10^{-2}$
317.5	316.2	318.7	2.5	$1.55 \cdot 10^{-2}$
320.0	318.7	321.2	2.5	$1.87 \cdot 10^{-2}$
323.1	321.2	325.0	3.8	$3.35 \cdot 10^{-2}$
330.0	325.0	335.0	10.0	$1.16 \cdot 10^{-1}$
340.0	335.0	345.0	10.0	$1.46 \cdot 10^{-1}$
350.0	345.0	355.0	10.0	$1.62 \cdot 10^{-1}$
360.0	355.0	365.0	10.0	$1.79 \cdot 10^{-1}$
370.0	365.0	375.0	10.0	$1.91 \cdot 10^{-1}$
380.0	375.0	385.0	10.0	$2.04 \cdot 10^{-1}$

Les valeurs moyennes des coefficients d'absorption molaire décadique $\varepsilon_{\lambda(\text{chim})}$ des quatre produits chimiques d'essai A-D pour les intervalles de longueurs d'onde correspondants récapitulés dans le Tableau 3 sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Longueurs d'onde, irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes (L_{λ}) (40° de latitude, été, voir Tableau 3), coefficients d'absorption molaire décadique $\varepsilon_{\lambda(\text{chim})}$, et les produits correspondants $L_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda(\text{chim})}$ de 4 produits chimiques d'essai A-D.

λ_{centre} nm	L_{λ} mmol cm ⁻² d ⁻¹	$\varepsilon_{\lambda(\text{chim})} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$				$L_{\lambda} \varepsilon_{\lambda(\text{chim})} / \text{d}^{-1}$			
		A	B	C	D	A	B	C	D
297.5	$6.17 \cdot 10^{-5}$	0	15	430	10600	0	$9.26 \cdot 10^{-4}$	$2.65 \cdot 10^{-2}$	$6.55 \cdot 10^{-1}$
300.0	$2.70 \cdot 10^{-4}$	0	5	210	11100	0	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$5.67 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^0$
302.5	$8.30 \cdot 10^{-4}$	0	1	100	11200	0	$8.30 \cdot 10^{-4}$	$8.30 \cdot 10^{-2}$	$9.33 \cdot 10^0$
305.0	$1.95 \cdot 10^{-3}$	0	0	50	11400	0	0	$9.75 \cdot 10^{-2}$	$2.23 \cdot 10^1$
307.5	$3.74 \cdot 10^{-3}$	0	0	30	11400	0	0	$1.12 \cdot 10^{-1}$	$4.28 \cdot 10^1$
310.0	$6.17 \cdot 10^{-3}$	0	0	20	11200	0	0	$1.23 \cdot 10^{-1}$	$6.92 \cdot 10^1$
312.5	$9.07 \cdot 10^{-3}$	0	0	5	11000	0	0	$4.54 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^2$
315.0	$1.22 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	10500	0	0	0	$1.28 \cdot 10^2$
317.5	$1.55 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	9890	0	0	0	$1.53 \cdot 10^2$
320.0	$1.87 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	9380	0	0	0	$1.75 \cdot 10^2$
323.1	$3.35 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	8480	0	0	0	$2.84 \cdot 10^2$
330.0	$1.16 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	6200	0	0	0	$7.19 \cdot 10^2$
340.0	$1.46 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	3050	0	0	0	$4.46 \cdot 10^2$
350.0	$1.62 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	960	0	0	0	$1.56 \cdot 10^2$
360.0	$1.79 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	179	0	0	0	$3.20 \cdot 10^1$
370.0	$1.91 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	24	0	0	0	$4.58 \cdot 10^0$
380.0	$2.04 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	5	0	0	0	$1.02 \cdot 10^0$
somme des colonnes = $k_{d(\text{max})}/\text{d}^{-1} \rightarrow$						0	$3.11 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-1}$	$2.35 \cdot 10^3$

La valeur maximale de la constante de vitesse de photolyse solaire $k_{d(\text{max})}$ (équation 10) est obtenue avec $\Phi = 1$ à partir de $k_{d(\text{solaire})}$ dans l'équation 6. Il est nécessaire d'effectuer la sommation dans les équations 6 et 10 de $\lambda_{\text{initiale}} = 290 \text{ nm}$ à $\lambda_{\text{finale}} = 800 \text{ nm}$. Dans le cas des données présentées dans les Tableaux 3 et 4, la longueur d'onde initiale est $\lambda_{\text{initiale}} = 296.2 \text{ nm}$ (intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda = 2.5 \text{ nm}$, centré sur 297.5 nm), définie par les irradiances photoniques solaires quotidiennes L_{λ} ($L_{\lambda} = 0$ pour $\lambda < 296.2 \text{ nm}$). La longueur d'onde finale est $\lambda_{\text{finale}} = 385 \text{ nm}$ (intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$, centré sur 380 nm), définie par le spectre d'absorption ($\varepsilon_{\lambda(\text{D})}$) du produit chimique d'essai D ($\varepsilon_{\lambda(\text{D})} = 0$ pour $\lambda > 385 \text{ nm}$).

- Le produit chimique A sert d'exemple banal d'un composé ayant des coefficients d'absorption molaire décadique $\varepsilon_{\lambda(\text{chim})} = 0$ pour $\lambda \geq 290 \text{ nm}$.
- Le produit chimique B sert d'exemple d'un composé ayant des coefficients d'absorption molaire décadique (hypothétiques) $\varepsilon_{\lambda(\text{chim})} > 10$ au-dessus du seuil de 290 nm d'un rayonnement solaire à la surface de la terre, répondant au critère du paragraphe 67.
- Le produit chimique d'essai C sert d'exemple d'un composé ayant une faible absorption au-dessous de 314 nm.
- Le produit chimique d'essai D sert d'exemple d'un composé ayant une forte absorption au-dessous de 400 nm.

Les produits nécessaires $L_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda(\text{chim})}$ (voir l'équation 10) des produits chimiques d'essai A-D sont donnés dans le Tableau 4. Les constantes de vitesse de photolyse directe maximales possibles $k_{d(\text{max})}$ (qui sont définies comme la somme des $L_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda(\text{chim})}/d^{-1}$, voir le Tableau 4), les demi-vies (équation 4) utilisées comme une valeur déclenchante du Niveau 2 et les décisions correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 5 pour les produits chimiques d'essai A-D.

Tableau 5 : Constantes de vitesse de photolyse directe maximales possibles estimées pour les quatre produits chimiques d'essai A-D, demi-vies utilisées comme valeur déclenchante pour le Niveau 2 et la décision correspondante.

Valeur	Produit chimique d'essai			
	A	B	C	D
$k_{d(\text{max})}/d^{-1}$	0	$3.11 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-1}$	$2.35 \cdot 10^3$
$t_{1/2}/d$	∞	222	1.3	0.00030
Décision	Photolyse directe négligeable		Photolyse directe possible Passer au niveau supérieur	

Exemple pour le Niveau 2 : étude expérimentale

Le produit chimique d'essai C a été photolysé dans un « carrousel » thermostaté ($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) avec une source lumineuse au xénon dans des cuves de quartz bouchées (trajet optique $l = 1 \text{ cm}$, $V = 3.5 \text{ ml}$) pendant 18 heures. Dix cuves ont été utilisées et après chaque durée de rayonnement de 2 heures, une cuve a été retirée et le produit chimique d'essai C a été analysé. La concentration de départ du produit chimique d'essai C était $c_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dans une solution aqueuse filtrée ($0.45 \text{ }\mu\text{m}$) équilibrée pendant quelques jours au laboratoire et donc saturée d'air au début de l'étude à $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. L'analyse a été effectuée par HPLC sans les moindres étapes de nettoyage ou d'enrichissement en utilisant directement 1 ml de la solution, à chaque fois. En parallèle, un récipient contenant la même solution que celle utilisée dans l'expérience de photolyse a été enveloppé d'une feuille d'aluminium et conservé à l'obscurité à $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette solution a servi de témoin à l'obscurité et a été analysée de la même manière. Les concentrations obtenues sont indiquées dans la Figure 5.

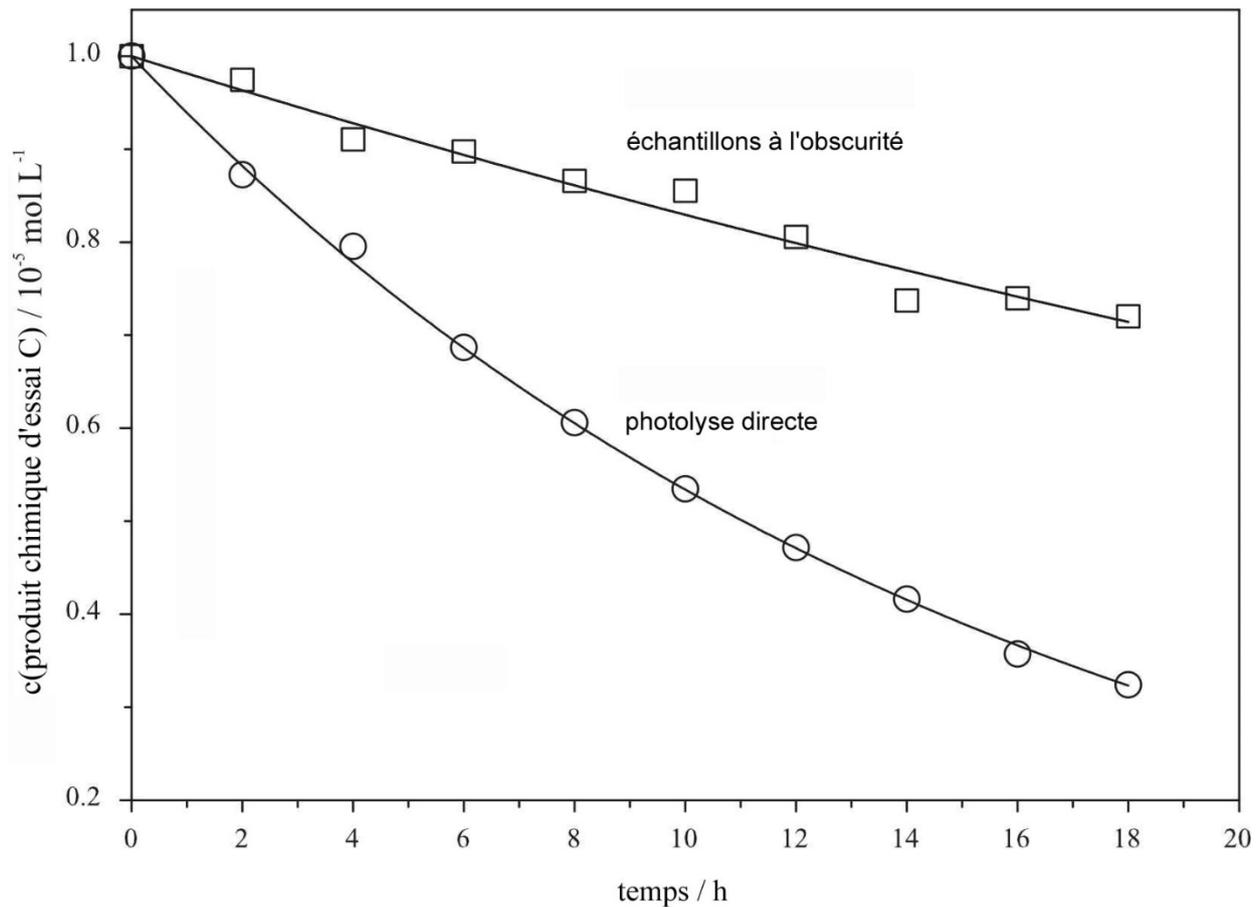


Figure 5 : Résultats expérimentaux obtenus à partir d'une photolyse directe (ronds) et dans les échantillons correspondants à l'obscurité (carrés) du produit chimique d'essai C. Une régression non linéaire (lignes) mène à $k_{\text{obscur}} = 0.019 \text{ h}^{-1}$ et $k_{\text{irradié}} = 0.063 \text{ h}^{-1}$, respectivement.

Une régression non linéaire (voir l'équation 2) mène aux constantes de vitesse pour le témoin à l'obscurité et l'expérience de photolyse :

$$k_{\text{obscur}} = 0.019 \text{ h}^{-1} \quad 7-1$$

$$k_{\text{irradié}} = 0.063 \text{ h}^{-1} \quad 7-2$$

En utilisant l'équation 11, la constante de vitesse de photolyse est :

$$k_d = k_{\text{irradié}} - k_{\text{obscur}} = 0.063 - 0.019 = 0.044 \text{ h}^{-1} \quad 7-3$$

L'irradiance incidente photonique de la lampe à arc au xénon avec filtre $I_{0\lambda(\text{xénon})}$, obtenue par actinométrie, est nécessaire (un exemple de mesure actinométrique est indiqué ci-dessous) pour estimer la constante de vitesse de photolyse directe pour le produit chimique d'essai près de la surface, dans une eau naturelle claire exposée à des irradiances photoniques solaires quotidiennes moyennes L_λ (équation 12 dans le texte principal) :

$$k_{d(\text{solaire})} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{D_{\text{cell}}}{l} \frac{k_{d(\text{xénon})} \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(\text{xénon})}} \quad 7-4$$

Les données correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 6 ainsi que les coefficients d'absorption molaire décadique du produit chimique d'essai C (noter les coefficients d'absorption molaire décadique différents dans le Tableau 4 et le Tableau 6 en raison des intervalles de longueurs d'onde différents. Il faut veiller à ce que les unités de temps sont identiques. Ainsi, dans l'équation 12 $I_{0\lambda(\text{xénon})}$ a l'unité $\text{mmol cm}^{-2} \text{d}^{-1}$, $I_{0\lambda(\text{xénon})}$ dans le Tableau 6 a l'unité $\text{mmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, k_d dans l'équation 7-3 a l'unité h^{-1} et $k_{d(\text{xénon})}$ dans l'équation 12 l'unité d^{-1} . La conversion des unités de $k_d = k_{d(\text{xénon})}$ mène à :

$$k_d = k_{d(\text{xénon})} = 0.044 \text{ h}^{-1} = 1.06 \text{ d}^{-1} \quad 7-5$$

La somme $2.3 \cdot \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(\text{xénon})}$ est obtenue par sommation des valeurs dans le Tableau 6 (quatrième colonne) avec la conversion d'unités nécessaire, et mène à :

$$2.3 \cdot \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(\text{xénon})} = 8.28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 7.15 \text{ d}^{-1} \quad 7-6$$

Pour estimer la constante de vitesse de photolyse directe pour le produit chimique d'essai C près de la surface d'une eau naturelle claire à la latitude de 40° en été, la somme nécessaire $\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}$ a déjà été obtenue (voir le tableau 5) :

$$\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda} = 0.545 \text{ d}^{-1} \quad 7-7$$

En utilisant l'équation 12 (avec $l = 1 \text{ cm}$ et en faisant l'hypothèse $D_{\text{cell}} = 1 \text{ cm}$), la constante de vitesse de photolyse directe estimée pour le produit chimique d'essai C près de la surface dans une eau naturelle claire à la latitude de 40° en été est :

$$k_{d(\text{solaire})} = \frac{D_{\text{cell}}}{2.3 \cdot 1} \frac{k_{d(\text{xénon})} \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(\text{xénon})}} = \frac{1.06 \cdot 0.545}{7.15} = 0.081 \text{ d}^{-1} \quad 7-8$$

La demi-vie en utilisant $k_{d(\text{solaire})} = 0.081 \text{ d}^{-1}$ est $t_{1/2} = 8.6 \text{ d}$. Ainsi, comme montré dans la Figure 1 et présenté dans le paragraphe 17, et les paragraphes 80-82, la demi-vie de 8.6 d est inférieure à la valeur déclenchante de 190 d et une identification des produits de transformation majeurs est nécessaire et une détermination du rendement quantique est facultative.

Tableau 6 : Longueurs d'onde (λ), coefficients d'absorption molaire décadique ϵ_λ des produits chimiques d'essai C, irradiances photoniques de la lampe au xénon utilisée ($I_{0\lambda(\text{xénon})}$) et les produits $2.3 \cdot \epsilon_\lambda I_{0\lambda}$.

λ nm	ϵ_λ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	$I_{0\lambda}$ mmol cm ⁻² s ⁻¹	$2.3 \cdot \epsilon_\lambda I_{0\lambda}$ s ⁻¹
290	1000	0	0
291	900	0	0
292	800	$1.56 \cdot 10^{-10}$	$2.87 \cdot 10^{-7}$
293	710	$7.74 \cdot 10^{-10}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$
294	630	$1.53 \cdot 10^{-9}$	$2.22 \cdot 10^{-6}$
295	550	$2.48 \cdot 10^{-9}$	$3.14 \cdot 10^{-6}$
296	502	$3.62 \cdot 10^{-9}$	$4.18 \cdot 10^{-6}$
297	454	$4.73 \cdot 10^{-9}$	$4.94 \cdot 10^{-6}$
298	386	$6.20 \cdot 10^{-9}$	$5.50 \cdot 10^{-6}$
299	298	$9.17 \cdot 10^{-9}$	$6.29 \cdot 10^{-6}$
300	210	$1.22 \cdot 10^{-8}$	$5.89 \cdot 10^{-6}$
301	166	$1.55 \cdot 10^{-8}$	$5.92 \cdot 10^{-6}$
302	122	$1.98 \cdot 10^{-8}$	$5.56 \cdot 10^{-6}$
303	90	$2.41 \cdot 10^{-8}$	$4.99 \cdot 10^{-6}$
304	70	$2.87 \cdot 10^{-8}$	$4.62 \cdot 10^{-6}$
305	50	$3.36 \cdot 10^{-8}$	$3.86 \cdot 10^{-6}$
306	42	$4.12 \cdot 10^{-8}$	$3.98 \cdot 10^{-6}$
307	34	$4.60 \cdot 10^{-8}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$
308	28	$5.30 \cdot 10^{-8}$	$3.41 \cdot 10^{-6}$
309	24	$6.30 \cdot 10^{-8}$	$3.48 \cdot 10^{-6}$
310	20	$7.34 \cdot 10^{-8}$	$3.38 \cdot 10^{-6}$
311	14	$8.59 \cdot 10^{-8}$	$2.77 \cdot 10^{-6}$
312	8	$1.00 \cdot 10^{-7}$	$1.84 \cdot 10^{-6}$
313	4	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$1.09 \cdot 10^{-6}$
314	2	$1.36 \cdot 10^{-7}$	$6.26 \cdot 10^{-7}$
somme des colonnes →			$8.28 \cdot 10^{-5}$

Détermination des rendements quantiques (facultatif)

Actinométrie et rendement quantique en utilisant une source de lumière monochromatique

La constante de vitesse de photolyse directe de $k_{d\lambda(\text{chim})} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ d'un produit chimique E dans une solution aqueuse a été déterminée à $\lambda = 313 \text{ nm}$ sur un banc optique dans une cuve de quartz avec $d_{\text{cell}} = 1 \text{ cm}$. Dix échantillons ont été irradiés et analysés avec une durée de rayonnement maximale de 15 minutes. Les concentrations ont été obtenues par HPLC (avec un détecteur UV) et la concentration de départ du produit chimique E était $c_{0(\text{chim})} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Les échantillons obscurs ne montrent pas de dégradation à l'obscurité et les concentrations ont été utilisées sans correction. Il a été trouvé que le coefficient d'absorption décadique molaire dans l'eau à $\lambda = 313 \text{ nm}$ était $\epsilon_{\lambda(\text{chim})} = 5500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En conséquence, l'absorbance décadique maximale à 313 nm du produit chimique E était $A_{313(\text{chim})} = 0.0165$ (solution « optiquement mince »). On a effectué une mesure actinométrique correspondante avec le même montage expérimental en utilisant l'actinomètre oxalate de fer (formation de Fe^{2+} à partir de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$). La concentration de départ de l'actinomètre était $c_{0(\text{act})} = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$, ce qui mène à une absorbance décadique de $A_{313(\text{act})} \gg 2$. La concentration de Fe^{2+} formé pour différentes durées de rayonnement est représentée dans la Figure 6.

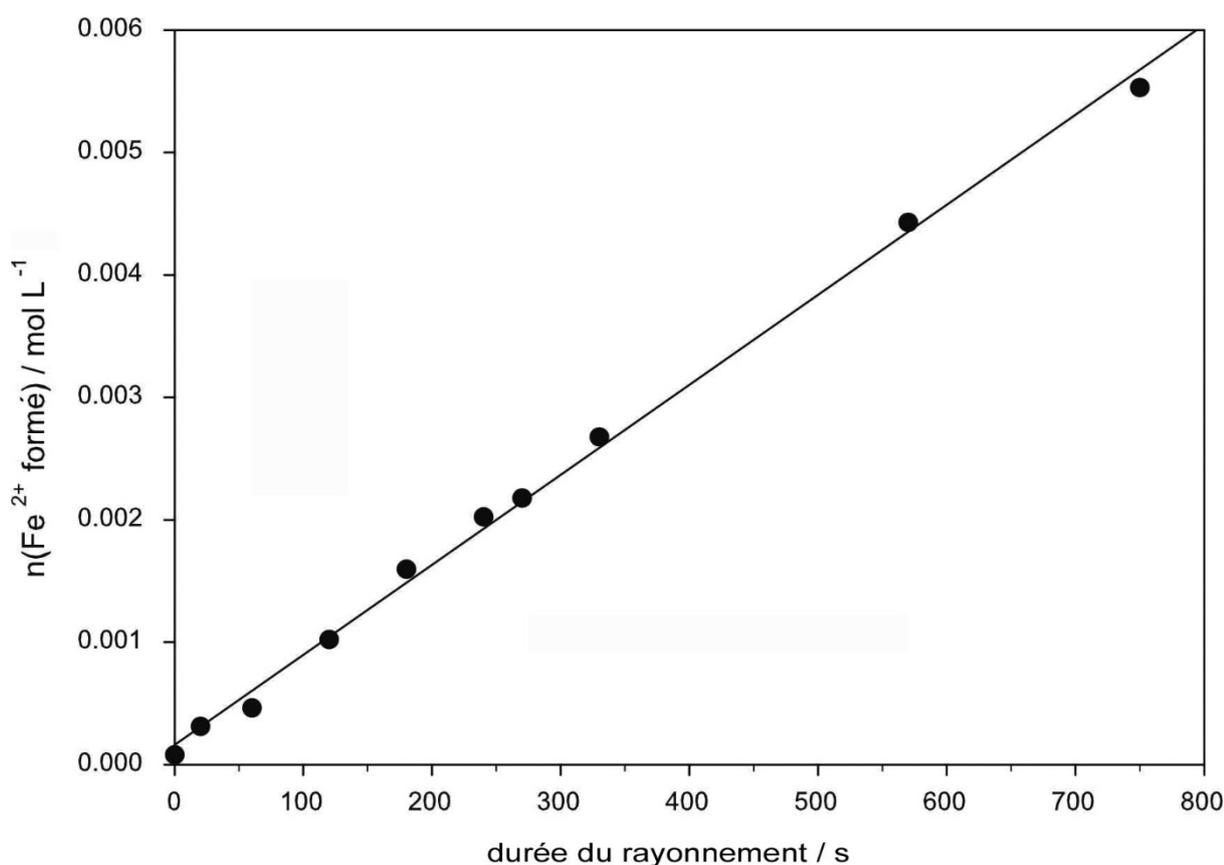


Figure 6: Formation de Fe^{2+} dans une mesure actinométrique en utilisant l'actinomètre oxalate de fer ($c_{0(\text{act})} = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$) à $\lambda = 313 \text{ nm}$. La pente de la droite mène à $k_{d\lambda(\text{act})(\text{ordre zéro})} = 7.35 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La pente de la droite dans la Figure 6 mène à $k_{d\lambda(\text{act})(\text{ordre zéro})} = 7.35 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En utilisant l'équation 17 (paragraphe 97), le rendement quantique du produit chimique B à $\lambda = 313 \text{ nm}$ est donc :

$$\Phi_{\text{chim},313 \text{ nm}} = \frac{\Phi_{\text{act}}}{2.3 \epsilon_{\lambda(\text{chim})}} \frac{k_{d\lambda(\text{chim})}}{D_{\text{cell}} k_{d\lambda(\text{act})(\text{ordre zéro})}} = \frac{1.24}{2.3 \cdot 5500 \cdot 1} \frac{1.1 \cdot 10^{-3}}{7.35 \cdot 10^{-6}} = 0.015 \quad 7-9$$

Rendement quantique en utilisant une source de lumière polychromatique

Si l'irradiance photonique d'une source de lumière au xénon est connue à toutes les longueurs d'onde, comme déjà envisagé dans l'exemple concernant le produit chimique d'essai C, on peut utiliser l'équation 5 pour calculer le rendement quantique d'un produit chimique d'essai. En conséquence, le réarrangement de l'équation 5 mène à :

$$\Phi = \frac{D_{\text{sys}}}{2.3 \cdot l} \cdot \frac{k_d}{\sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} \cdot I_{0\lambda}} \quad 7-10$$

Le rendement quantique moyen du produit chimique d'essai C dans l'intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda = 292 - 314 \text{ nm}$ peut être obtenu en utilisant les valeurs $l = D_{\text{sys}} = 1 \text{ cm}$, $k_d(\text{xénon, produit chimique C}) = 0.044 \text{ h}^{-1} = 1.22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et

$$2.3 \cdot \sum_{290}^{800} \epsilon_{\lambda} I_{0\lambda(\text{xénon})} = 7.15 \text{ d}^{-1} = 8.28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad 7-11$$

En utilisant l'équation 7-10, le rendement quantique du produit chimique d'essai C est donc :

$$\Phi = \frac{1.22 \cdot 10^{-5}}{8.28 \cdot 10^{-5}} = 0.15 \quad 7-12$$