



Environnement
Canada

Environment
Canada

Environmental
Protection

Protection de
l'Environnement

METHODE UNIFORME DE REFERENCE POUR LA
MESURE DES OXYDANTS TOTAUX PRESENTS
DANS L'ATMOSPHERE
(LE TITRAGE IODOMETRIQUE)

R É I M P R E S S I O N

Règlements,
codes et accords
Rapport EPS 1-AP-72-3

Direction générale
de la lutte contre la
pollution atmosphérique
décembre, 1972

TD
182
R46
1/AP/72/3
ex.1

156458(H2) v. TD
182
R46.
1/AP/72/3
ex. 1

SERIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports concernant les règlements, les codes et les accords décrivent les lignes de conduite législatives et administratives actuelles, appuyées par le Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte dans sa série d'autres catégories de rapports concernant par exemple les politiques et la planification, l'évaluation technique, le développement technique, la surveillance et la réimpression de publications.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements ayant trait aux rapports du Service à l'adresse suivante:

Service de la protection de l'environnement

Ministère de l'Environnement

OTTAWA (Ontario) K1A 0H3

CANADA

METHODE UNIFORME DE REFERENCE POUR LA MESURE
DES OXYDANTS TOTAUX PRESENTS DANS L'ATMOSPHERE
(LE TITRAGE IODOMETRIQUE)

Direction générale de la lutte contre
la pollution atmosphérique
Protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-72-3
décembre 1972

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
1. Portée	1
2. Domaine d'application	1
3. Principes	3
4. Réaction	3
5. Réactifs	3
6. Appareils	5
7. Prélèvement et échantillon	7
8. Méthode	8
9. Représentation des résultats	9
10. Remarques sur la méthode	10
11. Bibliographie	11

1. PORTEE

La méthode que nous utilisons pour recueillir les échantillons d'air consiste à aspirer ceux-ci au travers d'un conimètre à impact contenant une solution absorbante d'iodure de potassium. Ce dernier composé absorbe plus ou moins quantitativement toutes les substances oxydantes réagissant avec lui. Un titrage iodométrique de la solution d'absorbant permet ensuite de déterminer la quantité de substance oxydante captée. Le procédé peut s'appliquer à la détermination quantitative de substances oxydantes présentes dans l'air ambiant, à partir de volumes d'échantillon allant de 15 à 90 litres.

2. DOMAINE D'APPLICATION

2.1 Cette méthode comprend la détermination manuelle de concentrations d'oxydants, variant entre 0.01 et 10 microlitres par litre et calculées comme ozone (11.1).

2.2 Lorsqu'on utilise 10 ml de solution absorbante, on peut recueillir entre 1 et 10 microlitres d'ozone, correspondant à des absorbances variant entre 0.01 et 1.0.

2.3 L'anhydride sulfureux produit une interférence négative, équivalente à 100% de celle qui résulterait d'une concentration équimolaire d'oxydant.

2.3.1 L'incorporation, d'un absorbeur de papier à l'acide chromique, au montage de prélèvement en avant de l'impacteur permet d'éliminer, sans perte d'oxydant, un excès d'anhydride sulfureux pouvant aller jusqu'à 100 fois la quantité d'oxydant (11.2).

2.3.2 L'absorbeur élimine l'anhydride sulfureux sans perte d'oxydant, mais cause l'oxydation de l'oxyde nitrique en dioxyde d'azote.

2.3.3 Nous ne recommandons pas l'usage du papier à l'acide chromique lorsque la concentration d'anhydride sulfureux est moins de 10% de celle de l'oxyde nitrique. Dans ce cas, nous corrigeons l'effet de l'anhydride sulfureux sur les lectures pour l'oxydant en effectuant l'analyse parallèle de l'anhydride sulfureux (11.3) et en ajoutant cette concentration à la valeur totale de concentration pour l'oxydant.

2.4 On sait que le dioxyde d'azote donne un signal dans une solution à 1% d'iodure de potassium (11.1), équivalent à 10% de celui qu'on obtient avec une concentration équimolaire d'ozone. Nous éliminons la contribution du dioxyde d'azote à la lecture pour l'oxydant en effectuant l'analyse parallèle du dioxyde d'azote (11.4) et en soustrayant le dixième de la concentration de dioxyde d'azote de la valeur totale de concentration pour l'oxydant.

2.5 Le nitrate de peroxyacétyl donne un signal approximativement équivalent à 50% de celui qu'on obtient à partir d'une concentration équimolaire d'ozone (11.5). La concentration dans l'atmosphère peut s'élever à 20 microgrammes d'ozone par mètre cube d'air.

2.6 En plus de l'ozone, les substances oxydantes, qui suivent, libèrent l'iode lorsqu'on utilise cette méthode: les halogènes, les composés peroxy, les hydroperoxydes, les nitrites organiques et le peroxyde d'hydrogène (11.6, 11.7).

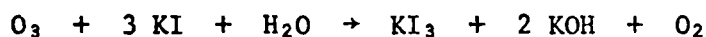
2.7 Le sulfure d'hydrogène, les poussières ou gouttelettes réductrices peuvent créer des interférences négatives.

3. PRINCIPES

Des traces d'ozone et d'autres oxydants libèrent l'iode lorsqu'elles sont absorbées par une solution à 1 pourcent d'iodure de potassium tamponnée à pH 6.8 ± 0.2 . On détermine spectrophotométriquement, la quantité d'iode dégagée, en mesurant l'absorption de l'ion tri-iodure à 352 nm.

4. REACTION

La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante:



5. REACTIFS

5.1 Pureté des produits chimiques. Nous avons utilisé des produits chimiques de qualité "Reagent" pour tous les tests. A moins d'indications contraires, tous les réactifs sont conformes aux spécifications du Comité sur les Réactifs Analytiques de la Société Américaine de Chimie (ACS), lorsque de telles spécifications sont disponibles (11.12). Nous pouvons utiliser des produits de qualité inférieure après certitude que la pureté du réactif est suffisante pour que son utilisation ne se fasse pas au détriment de la précision des mesures.

5.2 L'eau. Nous devons utiliser une eau très pure, exempte d'oxydants, particulièrement de chlore, qui résiste à la distillation. Nous devons observer ce critère si l'eau est préparée par distillation, déionisation, ou une combinaison des deux méthodes.

5.3 Solution absorbante (1% KI dans un tampon phosphate 0.1 M).

Dissoudre, dans l'ordre, 13.6 g de phosphate diacide de potassium (KH_2PO_4), 14.2 g de phosphate acide de sodium (Na_2HPO_4) ou 35.8 g du sel dodécahydraté ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) et 10 g d'iodure de potassium; diluer le mélange jusqu'à un litre avec de l'eau bidistillée. Garder la solution à la température de la pièce durant au moins une journée avant de l'utiliser. Mesurer le pH et l'ajuster à 6.8 ± 0.2 avec NaOH ou KH_2PO_4 . On peut entreposer, sans risque de détérioration, cette solution pendant plusieurs mois, dans une bouteille brune à bouchon rodé, à la température de la pièce. On recommande toutefois, de ne pas l'exposer directement aux rayons solaires.

5.4 Solution mère d'iode 0.025 M (0,05 N). Dissoudre successivement 16 g d'iodure de potassium et 3.173 g d'iode resublimé; diluer le mélange à 500 ml exactement avec de l'eau bidistillée. Garder la solution à la température de la pièce durant au moins une journée avant de l'utiliser. Peu avant usage, titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 M, lui-même titré avec une solution étalon de bi-iodate acide ou de dichromate de potassium ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

5.4.1 Solution d'iode 0.001 M. Pipetter exactement 4.00 ml de la solution mère d'iode 0.025 M dans une fiole jaugée de 100 ml, à faible transparence; diluer jusqu'au trait au moyen de la solution absorbante. Protéger de la lumière vive. Jeter après usage.

5.4.2 Calibration de la solution d'iode. Afin de calibrer, diluer exactement 4.09 ml de la solution d'iode 0.001 M avec la solution absorbante, jusqu'à un volume final de 100 ml. Cette opération doit précéder immédiatement l'usage. La concentration finale équivaut à un microlitre d'ozone par millilitre (voir la section 4). Jeter cette solution après usage.

5.5 L'absorbant d'anhydride sulfureux. Du papier de fibre de verre pré-traité à la flamme est imprégné de trioxyde de chrome de la façon suivante: étendre uniformément 15 ml d'une solution aqueuse contenant 2.5 g de trioxyde de chrome et 0.7 ml d'acide sulfurique concentré sur 400 cm² de papier et sécher au four à 80-90°C pendant une heure; conserver le papier dans un pot hermétique. La moitié de ce papier suffit à garnir un absorbant. Couper le papier en bandes de 6 x 12 mm, pliées en forme de V, insérer dans un tube en U de 85 ml ou un tube desséchant; conditionner en aspirant par le tube et durant une nuit de l'air préalablement séché sur gel de silice. L'absorbant est actif pour au moins un mois. Lorsqu'il devient visiblement détrempe à cause de prélèvement d'air humide, on doit le sécher au moyen d'air sec avant de le réutiliser.

6. APPAREILS

6.1 Sonde à échantillonnage. Les sondes à échantillonnage doivent être fabriquées de teflon, de verre ou d'acier inoxydable. L'ozone est détruit lorsqu'il entre en contact avec des tubes de chlorure de

polyvinyle ou de caoutchouc, même après que ces derniers aient subi une période de conditionnement. On peut toutefois utiliser de courtes sections de tubes de chlorure de polyvinyle pour relier bout-à-bout les sections de tube plus inerte.

6.2 Appareils de mesure du volume d'air. Nous utilisons un rotamètre de verre capable de mesurer des débits de gaz de 0.5-3 l/min, calibré au moyen d'un test-mètre par voie humide (wet test meter), ce qui garantit une exactitude de mesures de $\pm 2\%$.

6.3 Absorbeur. On doit utiliser des petits conimètres fabriqués entièrement de verre et gradués aux 5 ml (voir Fig. 1). Les impacteurs doivent être propres et exempts de poussière. Le lavage, effectué avec du détergent de laboratoire, est suivi d'un rinçage à l'eau du robinet et à l'eau distillée.

6.3.1 Ne pas utiliser de barboteurs en verre fritté, car ils produisent moins d'iode (11.10).

6.4 Pompe à air. Toute pompe aspirante permettant de maintenir le débit recommande pendant des intervalles allant jusqu'à 30 minutes. Il est préférable de contrôler le débit au moyen d'un robinet à pointe ou d'un orifice critique (11.11). On doit installer une trappe entre la solution et la pompe afin de protéger cette dernière des retours accidentels de solution et de corrosion subséquente.

6.5 Spectrophotomètre. Tout instrument de laboratoire pouvant mesurer précisément l'absorbance de l'ion tri-iodure à 352 nm. On doit utiliser des cuves ou des tubes transparents dans la région du proche ultra-violet; ces derniers doivent être munis de bouchons.

7. PRELEVEMENT ET ECHANTILLON

7.1 L'échantillon est absorbé et la lecture est prise dans 10 ml d'absorbant. On complète les solutions de calibration à 10 ml afin de faciliter les calculs. On peut aussi les compléter à 25 ml ou plus si on désire une plus grande précision.

7.2 On assemble un montage constitué d'un rotamètre, d'un tube en U contenant du papier au trioxyde de chrome (facultatif), d'un conimètre à impact, d'un robinet à pointeau ou d'un orifice critique (11.11) et d'une pompe. Les connexions avant l'impacteur doivent être en verre rodé et lubrifiées au moyen d'une quantité minimale de graisse de fluorosilicone ou de fluorocarbone. On pipette exactement 10 ml de la solution absorbante dans l'impacteur et on prélève l'échantillon à une vitesse de 0.5-3 l/min pendant 30 minutes. On doit ajuster le débit et le temps de prélèvement pour obtenir une concentration suffisante d'oxydant dans la solution d'absorbant. Cette solution contient approximativement un microlitre d'ozone, sous une concentration atmosphérique de deux microgrammes d'ozone par mètre cube, après un prélèvement de 30 minutes, à la vitesse de 3 l/min. On calcule alors le volume global d'air recueilli; on mesure aussi la température et la pression de l'air. On ne doit pas exposer l'absorbant aux rayons solaires.

8. METHODE

8.1 Il est plus commode d'utiliser des solutions d'iode, que de préparer, pour l'étalonnage des échantillons de gaz déterminés avec précision. Voir la section 4 pour la relation stoéchiométrique.

8.1.1 Afin d'obtenir une gamme de valeurs de concentrations, on ajoute des quantités mesurées croissantes de la solution de calibration, allant jusqu'à 10 ml, à une série de fioles volumétriques de 10 ml. On dilue au trait avec la solution d'absorbant.

8.2 On lit l'absorbance (section 8.5).

8.3 On trace les valeurs d'absorbance des colorations obtenues en fonction de la concentration de O_3 en microlitres/10 ml de solution d'absorbant. Le graphique suit la loi de Beer. On trace à partir de l'origine une droite qui passe par le plus grand nombre de points. On n'extrapole pas au-delà de la plus grande concentration.

8.4 Mesure de la couleur. Afin de compenser pour toute évaporation de la solution absorbante durant le prélèvement, on y ajoute de l'eau bidistillée jusqu'à ce que le volume atteigne 10 ml.

8.5 On lit l'absorbance à 352 nm dans une cuve ou dans un tube, utilisant comme référence une cuve ou un tube rempli d'eau bidistillée entre 30 à 60 minutes après le prélèvement.

8.6 Correction pour l'essai à blanc. On mesure l'absorbance du réactif et on soustrait cette valeur de l'absorbance de l'échantillon.

9. REPRESENTATION DES RESULTATS

9.1 On utilise comme conditions de référence 25°C et 760 mm Hg où le volume molaire du gaz est de 24.47 litres.

9.2 On enregistre le volume d'échantillon recueilli en litres.

La correction du volume d'échantillon aux conditions de référence est généralement négligeable et peut être omise. Afin d'obtenir une plus grande précision, les corrections doivent toutefois être calculées au moyen de la loi des gaz parfaits.

9.3 Les solutions d'iode pour la calibration sont calculées en se basant sur l'équivalence de O₃ et I₂, tel qu'indiqué en 4. Par ce calcul, on trouve qu'une quantité de 100 ml de solution finale, correspondant à un microlitre d'ozone par millilitre, contient la quantité suivante d'iode:

$$I = \frac{100 \times 10^{-6}}{24.47} = 4.087 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

ce qui équivaut à 4.09 ml d'une solution 0.001 M (ou 0.002 N) d'iode.

9.4 La quantité totale en microlitres de O₃ par 10 ml de réactif est déduite de la courbe de calibration.

9.5 La concentration de O₃ dans la phase gazeuse en microlitres par litre ou en ppm s'exprime par:

$$O_3 \text{ ppm} = \frac{\text{concentration totale de } O_3 \text{ en microlitre par 10 ml}}{\text{volume de l'échantillon d'air en litres}}$$

9.6 On obtient, si désirée, la concentration de O₃ en termes de microgrammes par litre à 760 mm Hg et à 25°C, à partir de la valeur

en microlitres par litre, au moyen de l'équation (section 8.3):

$$\text{O}_3 \text{ microgrammes/litre} = \frac{\text{ppm} \times 48.00}{24.47} = 1.962 \times \text{ppm}$$

9.7 La précision de la méthode dans le domaine recommandé se résume à une déviation de ± 5 pourcent de la moyenne. L'erreur la plus importante provient d'une perte d'iode au cours des périodes de prélèvement plus longues; on peut minimiser cette erreur en utilisant un second impacteur.

9.8 On peut vérifier la reproductibilité sous différentes conditions dans un système en écoulement. L'ozone provient directement d'un ozoniseur à ultra-violet (11.8) ou d'un réservoir de type Mylar (11.9), préalablement rempli d'un mélange ozone-air.

10. REMARQUES SUR LA METHODE

10.1 L'ozone libère l'iode par un ensemble de réactions à la fois rapides et lentes. Quelques oxydants organiques sont aussi reconnus pour provoquer la formation lente de l'iode (11.6, 11.7). On peut recueillir un indice de la présence de tels oxydants et de la décoloration progressive causée par les réducteurs en effectuant plusieurs lectures successives au cours d'une période de temps prolongée, soit à tous les 20 minutes.

10.2 Occasionnellement, on peut remarquer la formation d'une moisissure dans la solution d'absorbant. Si cela se produit, il faut jeter le réactif, car les substances réductrices et un changement de pH le rendent inefficace.

10.3 Au Canada, il faut user de la méthode de barbotage avec circonspection car il ya a risque de gel dans certaines conditions météorologiques défavorables.

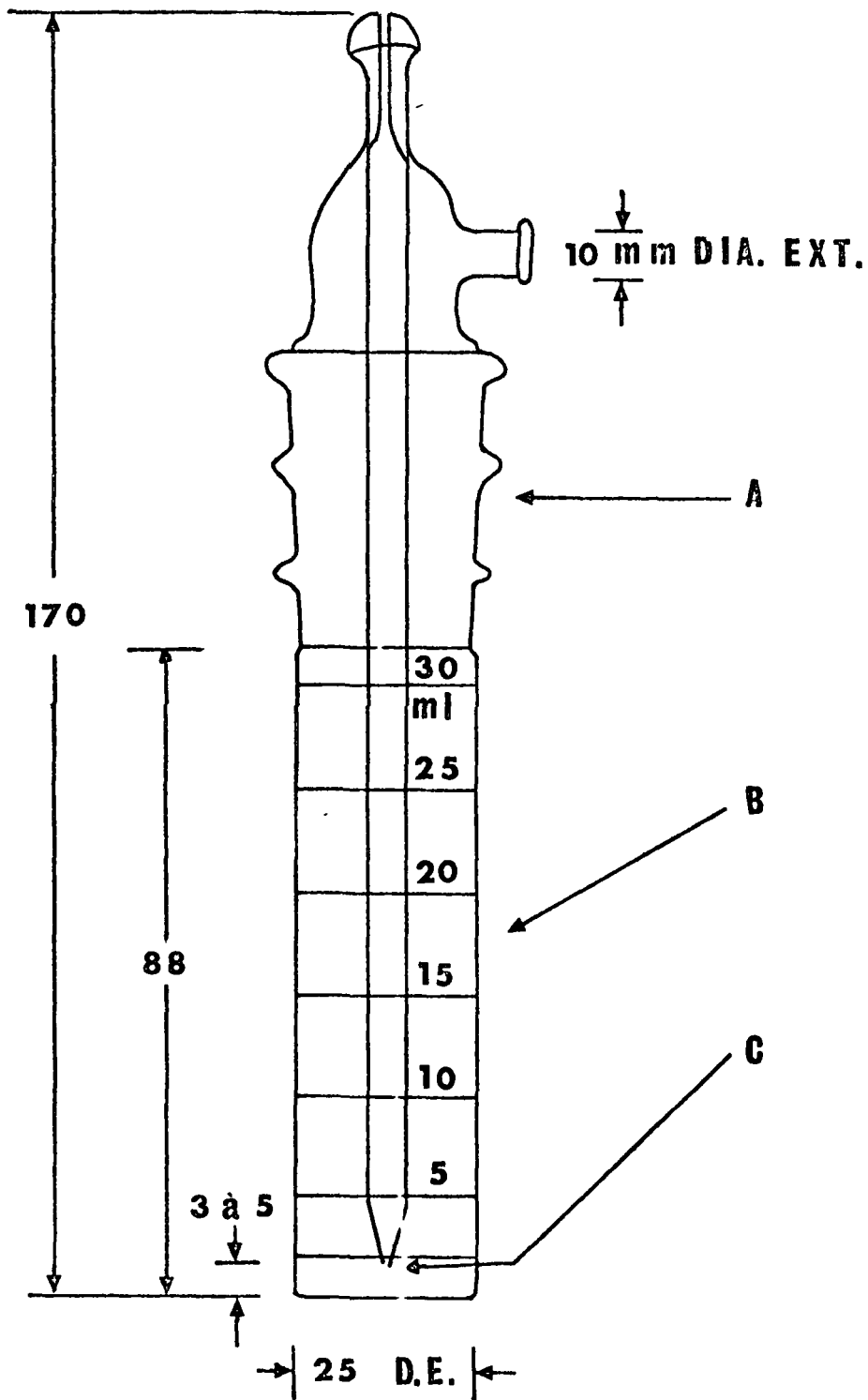
11. BIBLIOGRAPHIE

1. Byers, D.H. and Saltzman, B.E. Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodide Procedures. J. Am. Indust. Hyg. Assoc. 19:251-7, 1958.
2. Saltzman, B.E. and Wartburg, A.F. Absorption Tube for Removal of Interfering Sulfur Dioxide in Analysis of Atmospheric Oxidants. Anal. Chem. 37:779, 1965.

3. Intersociety Committee, Methods for Ambient Air Analysis.
Tentative Method of Analysis for Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere (Colorimetric) 42401-01-69T. Health Laboratory Service, 6:228-236, 1969.
4. Intersociety Committee, Methods for Ambient Air Analysis.
Tentative method of Analysis for NO₂ Content of the Atmosphere (Griess-Saltzman reaction). 42602-01-68T. Health Laboratory Service, 6:106-113, 1969.
5. Mueller, P.K., Terraglio, F.P. and Tokiwa, Y. Chemical Interferences in Continuous Air Analysis. Proc., 7th Conference on Methods in Air Pollution Studies, State of California Department of Public Health, Berkeley, California, 1965.
6. Saltzman, B.E. and Gilber, N. Iodometric Microdetermination of Organic Oxidants and Ozone. Anal. Chem. 31:1914-20, 1959.
7. Altshuller, A.P., Schwab, C.M. and Bare, M. Reactivity of Oxidizing Agents with Potassium Iodide Reagent. Anal. Chem. 31:1987-90, 1959.
8. Nishikawa, K. Portable Gas Dilution Apparatus for the Dynamic Calibration of Atmospheric Analyzers. Proc., 5th Conference on Methods in Air Pollution Studies, State of California Department of Public Health, Berkeley, California, 1963.
9. Altshuller, A.P. and Wartburg, A.F. The Interaction of Ozone with Plastic and Metallic Materials in a Dynamic Flow System. Inter. J. Air Water Poll. 4:70-78, 1961
10. Cohen, I.C., Smith, A.F. and Wood, R. A Field Method for the Determination of Ozone in the Presence of Nitrogen Dioxide. Analyst 93:509, 1968.

11. Lodge, J.P., Jr., Pate, J.B., Ammons, B.E. and Swanson, G.A.
The Use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling.
Air Poll. Con. Assoc. J. 16:197-200, 1966.
12. "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications".
Am Chem. Soc., Washington, C. C. For suggestions on the testing
of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent
Chemicals and Standards", by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc.,
New York, and the "United States Pharmacopoeia".

FIG.1



MINI-IMPACTEUR EN VERRE