

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE
DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX DANS L'ATMOSPHÈRE
(MÉTHODE DE WEST-GAEKE)

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

Rapport EPS 1-AP-72-4
Deuxième impression
Juillet 1974

(L'impression originale de cet ouvrage a été publiée au mois de décembre 1972)

TD
182
R46
1-AP-72-4

TABLE DES MATIÈRES

		PAGE
1	PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION	1
2	PRINCIPES	1
3	RÉACTIFS	2
4	APPAREILLAGE	4
5	PRÉLÈVEMENTS ET ÉCHANTILLONS	6
6	MÉTHODE	8
7	PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	13
8	REMARQUES SUR LA MÉTHODE	15
9	RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE	15
	BIBLIOGRAPHIE	17

1 PORTÉE ET DOMAINE D'APPLICATION

1.1 Applicabilité

La méthode peut s'appliquer à la mesure de la quantité d'anhydride sulfureux dans l'air ambiant. Avec de légères modifications, la méthode peut servir au dosage de l'anhydride sulfureux dans l'air des sources de ce polluant.

1.2 Domaine et sensibilité

Selon les conditions expérimentales indiquées, on peut mesurer des concentrations de bioxyde de soufre allant de 25 à 1050 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (de 0.01 à 0.40 ppm). Des concentrations inférieures à 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ peuvent être mesurées à partir d'échantillons d'air plus volumineux, mais seulement si l'efficacité d'absorption du système en cause est déterminée au préalable et considérée satisfaisante. On peut mesurer des concentrations plus élevées en prélevant de plus petits volumes, ou en employant une portion appropriée de l'échantillon recueilli. La loi de Beer est respectée à partir de 0.03 jusqu'à 1.0 unité d'absorbance; ce qui équivaut à des quantités de 0.8 à 27 μg d'ions sulfite dans 25 ml de solution finale, qu'on calcule sous forme d'anhydride sulfureux. La concentration minimale décelable en anhydride sulfureux dans 10 ml de réactif absorbant est de 0.75 μg et repose sur le double de la valeur de l'écart type, lequel correspond à une concentration de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un échantillon d'air de 30 litres.

1.3 Interférences

Les effets des principales interférences connues ont été éliminés ou minimisés. L'interférence due aux oxydes d'azote est contrecarrée par l'acide sulfamique (1, 2, 3). On peut éliminer l'ozone en laissant reposer les solutions quelque temps avant l'analyse (4). Quant à l'influence des métaux à l'état de traces, elle peut être éliminée par leur complexation avec l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA) qu'on ajoute au liquide absorbant avant les prélèvements (2, 4). Cependant au moins 60 μg de fer (III), 10 μg de manganèse (II) et 10 μg de chrome (III) peuvent être tolérés dans la méthode utilisée. Aucune interférence importante n'a été décelée par la présence de 10 μg de cuivre (II) et de 22 μg de vanadium (V). L'ammonium, les sulfures et les aldéhydes ne causent pas d'interférence.

2 PRINCIPES

L'anhydride sulfureux de l'atmosphère est capté dans une solution de tétrachloromercuriate de potassium (TCM). Il se forme un complexe de dichlorosulfito-mercuriate qui résiste à l'oxydation causée par l'oxygène ambiant (5, 6); de plus,

ce complexe demeure stable en présence d'oxydants puissants, tels l'ozone et les oxydes d'azote. On peut donc entreposer la solution absorbante quelque temps avant l'analyse. On fait ensuite réagir le complexe avec la pararosaniline et la formaldéhyde pour obtenir l'acide intensément coloré méthylsulfonique de pararosaniline (7). L'absorbance de la solution est mesurée au moyen d'un spectrophotomètre approprié.

3 RÉACTIFS

3.1 Échantillonnage

3.1.1 L'eau. De l'eau très pure doit être employée. Elle doit être exempte d'oxydants, surtout de chlore, qui n'est pas éliminé par la distillation. Ce critère doit être suivi, que l'on obtienne l'eau par distillation, par déionisation, ou par une combinaison de ces deux méthodes.

3.1.2 Réactif absorbant – solution de tétrachloromercuriate de potassium (TCM) 0.04 M. Dissoudre 10.86 g de chlorure mercurique, 0.066 g d'EDTA et 6.0 g de chlorure de potassium dans un ballon jaugé d'un litre et compléter au volume. ATTENTION: TRÈS TOXIQUE LORSQUE RÉPANDU SUR LA PEAU; RINCER IMMÉDIATEMENT AVEC DE L'EAU. Le pH de ce réactif devrait se situer aux environs de 4.0, mais il a été démontré qu'il n'y a que très peu de différence dans l'efficacité du prélèvement sur une gamme de pH 5 à pH 3 (8). Cette solution est habituellement stable pendant six mois. S'il y a formation de précipité, jeter la solution, après avoir récupéré le mercure.

3.2 Analyse

3.2.1 Solution d'acide sulfamique (0.6%). Dissoudre 0.6 g d'acide sulfamique dans 100 ml d'eau distillée. Chaque jour préparer une solution fraîche.

3.2.2 Solution de formaldéhyde (0.2%). Diluer à un litre, avec de l'eau distillée, 5 ml formaldéhyde (36–38%). Préparer quotidiennement une solution fraîche.

3.2.3 Solution mère d'iode (0.1 N). Placer 12.7 g d'iode dans un bécher de 250 ml; ajouter 40 g d'iodure de potassium et 25 ml d'eau. Mélanger jusqu'à dissolution complète, puis diluer à un litre avec de l'eau distillée.

3.2.4 Solution d'iode (0.01 N). Diluer 50 ml de la solution mère d'iode jusqu'à 500 ml avec de l'eau distillée pour obtenir une solution environ 0.01 N.

3.2.5 Solution d'amidon indicateur. Triturer 0.4 g d'amidon soluble et 0.002 g d'iodure mercurique, un préservatif, avec un peu d'eau, ajouter lentement cette pâte à 200 ml d'eau

bouillante. Poursuivre l'ébullition jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Cette dernière est refroidie, puis vidée dans une bouteille à bouchon rodé.

3.2.6 Solution mère de thiosulfate de sodium (0.1 N). Placer 25 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans un bécher, ajouter 0.1 g de carbonate de sodium, puis dissoudre le tout avec de l'eau distillée bouillie et refroidie. Compléter à 1 litre. Laisser reposer une journée avant l'étalonnage. Pour étalonner, peser à 0.1 mg près 1.5 g d'iodate de potassium primaire séché à 180 °C; dissoudre et diluer jusqu'au trait dans un ballon jaugé de 500 ml. Dans une fiole à iode de 500 ml pipetter 50 ml de la solution d'iodate. Ajouter 2 g d'iodure de potassium et 10 ml d'acide chlorhydrique 1 N et boucher le flacon. Après 5 min, titrer avec la solution mère de thiosulfate jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune pâle. Ajouter 5 ml de solution d'amidon indicateur et poursuivre le titrage jusqu'à ce que la couleur disparaisse. Calculer la normalité de la solution mère.

3.2.7 Thiosulfate de sodium utilisé comme titrant (0.01 N). Diluer 100 ml de la solution mère de thiosulfate à 1 litre avec de l'eau distillée récemment bouillie.

3.2.8 Solution de sulfite normalisée pour la préparation d'une solution de travail sulfite–TCM. Dissoudre 0.30 g de metabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou 0.40 g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) dans 500 ml d'eau distillée récemment bouillie et refroidie. La solution de sulfite est très instable; il faut donc utiliser de l'eau de la plus haute pureté pour minimiser cette instabilité. Cette solution contient l'équivalent de 320 à 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de SO_2 . On détermine la concentration réelle de la solution en ajoutant un excès d'iode et en titrant en retour avec la solution étalonnée de thiosulfate de sodium. Pour titrer en retour, pipetter 50 ml de la solution 0.01 N d'iode dans deux fioles à iode A et B. Pipetter 25 ml d'eau distillée dans le flacon A (le témoin) et 25 ml de solution de sulfite dans le flacon B (l'échantillon). Boucher les ballons et laisser réagir pendant 5 min. Préparer la solution opératoire de sulfite–TCM (section 3.2.9) simultanément à l'addition de la solution d'iode aux flacons. Avec une burette contenant du thiosulfate normalisé à 0.01 N, titrer chaque flacon successivement jusqu'à l'apparition d'une teinte jaune pâle. Ajouter ensuite 5 ml de solution d'amidon indicateur et poursuivre le titrage jusqu'à disparition de la teinte bleue.

3.2.9 Solution de travail sulfite–TCM. Pipetter 2 ml de la solution normalisée dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au repère avec du 0.04 M TCM. Calculer la concentration d'anhydride sulfureux dans la solution de travail en microgrammes par millilitre. Cette solution est stable à 5 °C pendant 30 jours si elle est maintenue à 5 °C dans un réfrigérateur. Sinon, il faut la préparer quotidiennement.

3.2.10 Solution mère de pararosaniline purifiée (environ 0.2%)

3.2.10.1 Précisions sur le colorant. La pararosaniline doit rencontrer les spécifications suivantes: (1) le colorant doit manifester une absorbance maximum à 540 nm, quand elle est mesurée dans un tampon d'acide acétique – acétate de sodium à 0.1 M; (2) l'absorbance due réactif-témoin, qui est sensible à la température au taux de 0.015 unité d'absorbance/°C, ne doit pas excéder 0.170 unité d'absorbance, à 22 °C, pour une traversée optique de 1 cm, lorsque le témoin est préparé selon la méthode analytique et à la concentration prescrite pour le colorant; (3) la pente de la courbe de calibration (section 6.6), doit être de 0.030 ± 0.002 unité d'absorbance/ μg de SO_2 pour ce trajet optique, lorsque le colorant est pur et que la solution de sulfite est convenablement étalonnée.

3.2.10.2 Préparation de la solution mère. Une solution de pararosaniline, spécialement purifiée (99–100%) et répondant aux critères mentionnés, est disponible sur le marché à la concentration requise de 0.20%. Voir section 8.2. On peut aussi purifier le colorant, préparer une solution mère et la titrer selon la méthode de Scaringelli et al. (2).

3.2.10.3 Réactif de pararosaniline. Pipetter 20 ml de la solution mère de pararosaniline dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 0.2 ml de solution mère pour chaque unité de pourcentage en dessous de 100% indiquée par le titre de la solution mère. Puis, ajouter 25 ml d'acide phosphorique 3 M et diluer à 250 ml avec de l'eau distillée. Ce réactif est stable pendant au moins neuf mois.

4 APPAREILLAGE

4.1 Prélèvement

4.1.1 L'absorbeur. Les absorbeurs qu'on utilise habituellement pour les prélèvements d'air pollué conviennent lorsque les concentrations excèdent $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou 0.001 ppm. On recommande un petit conimètre à impact en verre, tel qu'indiqué dans la figure 1 pour les échantillons d'une heure ou d'une demi-heure. Pour un échantillonnage de 24 h on peut construire un absorbeur avec les pièces suivantes.

4.1.2 Obturateurs à deux entrées en polypropylène. De fabrication spéciale, disponibles chez Bel-Art Products, Pequannock, New Jersey.

4.1.3 Conimètres à impact en verre. Tube de verre, de 6 mm de diamètre extérieur et de 1.5 cm de long. On amincit un bout à la flamme pour qu'une mèche de joaillier n° 79 puisse passer, mais non une mèche n° 78. L'autre bout est poli à la flamme.

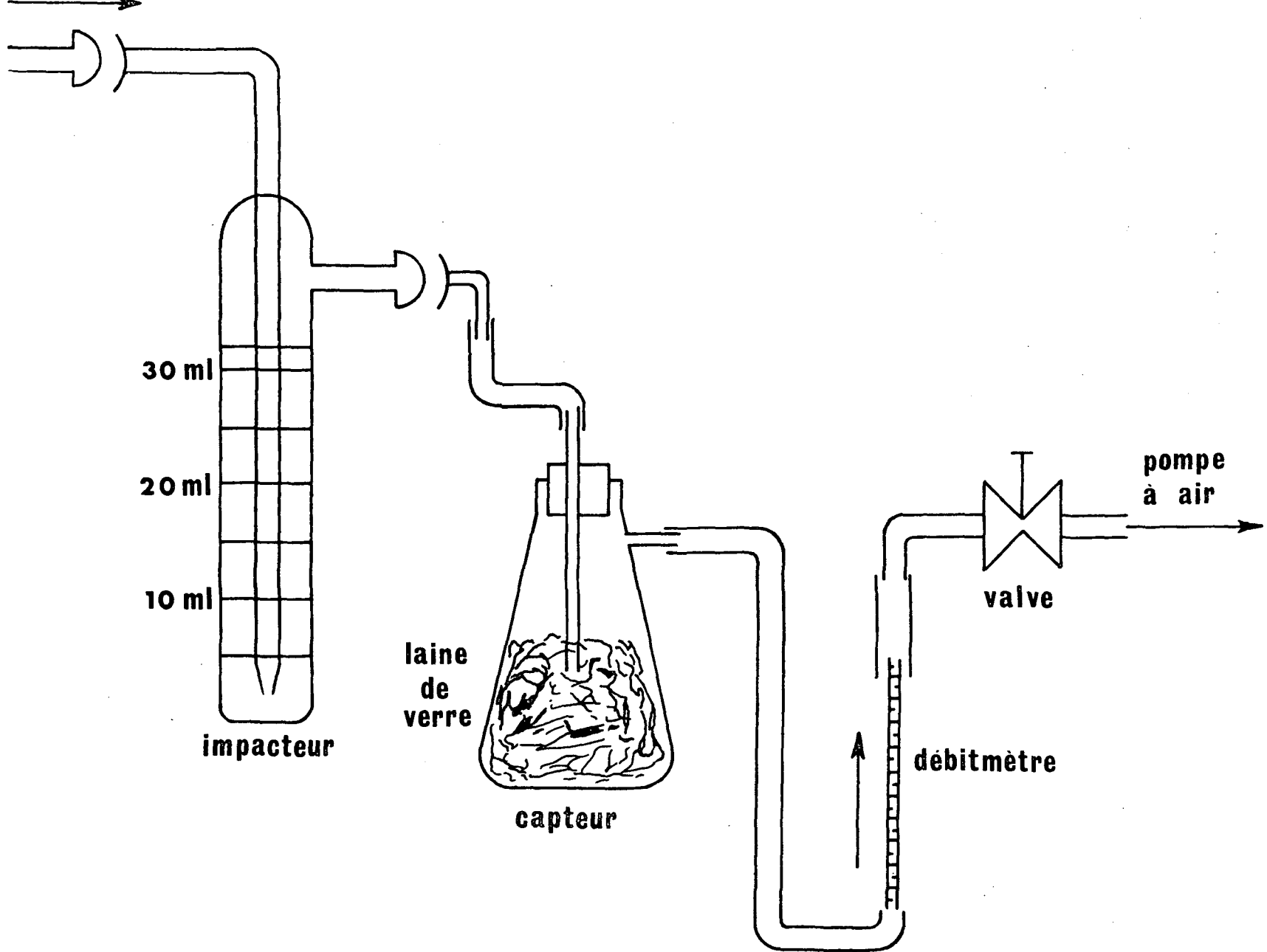


FIGURE 1

TRAIN D'ÉCHANTILLONNAGE

4.1.4 Tubes en polypropylène. Des tubes de dimensions 164 x 32 mm en polypropylène ou son équivalent.

4.1.5 Pompe. Elle doit pouvoir maintenir une différence de pression d'air supérieure à 0.7 atm avec le débit requis.

4.1.6 Débitmètre ou orifice critique. C'est un rotamètre calibré capable de mesurer des débits d'air avec une précision supérieure à 2%. Pour des prélèvements d'une demi-heure, une aiguille hypodermique, de calibre 22, de 2.5 cm de long, peut servir d'orifice critique pour débiter environ 1 litre/min. Pour un échantillonnage d'une heure, une aiguille de calibre 23 de 1.6 cm de long peut débiter environ 0.2 litre/min. Comme le décrit la figure 2, une membrane filtrante protège l'orifice.

4.2 L'analyse

Un spectrophotomètre qui peut mesurer l'absorbance à 548 nm, sans excéder une largeur de bande effective de 15 nm est requis. Les spectrophotomètres d'une largeur de bande supérieure peuvent occasionner des problèmes avec les réactifs-témoins. La calibration de la longueur d'ondes de l'instrument doit être vérifiée. Si l'on mesure la transmittance, la conversion à l'absorbance se fait selon la relation

$$A = \log_{10} (1/T)$$

5 PRÉLÈVEMENTS ET ÉCHANTILLONS

5.1 Prélèvements

Les méthodes sont décrites pour des prélèvements à court terme (30 et 60 min) et à long terme (24 h). On peut agencer en conséquence les débits et les périodes d'échantillonnage pour d'autres situations particulières. On doit ajuster les volumes pour maintenir une dépendance linéaire entre l'absorbance et les concentrations étudiées.

5.2 Prélèvements de 30 et de 60 min

Insérer un petit conimètre à impact dans le système de prélèvement; voir figure 1. Ajouter au conimètre 10 ml de solution TCM. Recueillir l'échantillon à 1.0 litre/min ou à 0.5 litre/min en utilisant pour régler le débit un rotamètre comme le montre la figure 1, ou un orifice critique; voir figure 2. Afin de prévenir la décomposition du réactif absorbant, par la lumière solaire, recouvrir le conimètre avec du papier d'aluminium pendant et après le prélèvement. Calculer le volume d'air recueilli en multipliant le débit par le nombre de minutes; noter la pression et la température. Retirer et boucher le conimètre. Si l'échantillon

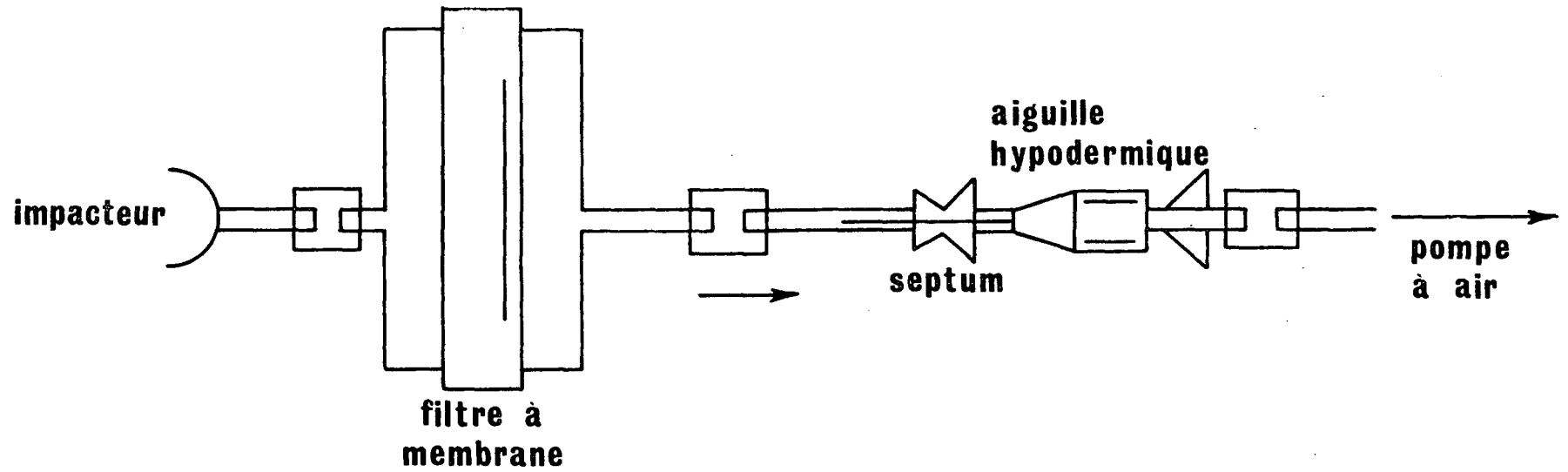


FIGURE 2 CONTRÔLE DU DÉBIT PAR ORIFICE

doit être entreposé pendant plus de 24 h avant le dosage, le maintenir à 5 °C dans un réfrigérateur; voir section 8.1. On déconseille les prélèvements par temps chaud, à moins qu'il ne soit possible de réfrigérer les échantillons au fur et à mesure de leur capture.

5.3 Prélèvement de 24 h

Mettre 50 ml de TCM dans un absorbeur plus grand et effectuer le prélèvement pendant 24 h, de minuit à minuit, en maintenant un débit de 0.2 litre/min. S'assurer qu'aucune quantité de solution ne soit entraînée lors du prélèvement. Protéger des rayons solaires directs durant le prélèvement et l'entreposage. Déterminer le volume total recueilli en effectuant le produit du débit par le nombre de minutes. La correction pour l'effet de température et de pression lors des prélèvements de 24 h peut s'avérer compliquée. Habituellement on omet de la faire. Cependant des corrections sensées améliorent l'exactitude de la mesure. Si l'entreposage est nécessaire, réfrigérer à 5 °C; voir section 8.1. On déconseille les prélèvements par temps chaud, à moins qu'il ne soit possible de réfrigérer les échantillons au fur et à mesure de leur capture.

6 MÉTHODE

6.1 Préparation de l'échantillon

Après le prélèvement, centrifuger si un précipité s'est formé.

6.2 Prélèvements de 30 et 60 min

Transférer quantitativement l'échantillon dans une fiole jaugée de 25 ml en rinçant avec environ 5 ml d'eau distillée. Retarder l'analyse de 20 min afin de permettre la décomposition de toutes traces d'ozone.

6.3 Prélèvement de 24 h

Diluer l'échantillon à 50 ml avec la solution absorbante. Pipetter 5 ml d'échantillon dans une fiole jaugée de 25 ml et amener à 10 ml avec le réactif absorbant. Attendre 20 min avant l'analyse pour permettre la décomposition de l'ozone.

6.4 Dosage

Pour chaque série de dosages, préparer un réactif-témoin en versant 10 ml de la solution TCM non-exposée dans une fiole jaugée de 25 ml. Pipetter 2 ml de solution de travail sulfite–TCM et 8 ml de solution TCM dans une autre fiole de 25 ml: c'est la solution de contrôle. À chacune de ces trois fioles, c'est-à-dire l'échantillon, le témoin et le contrôle, ajouter 1 ml de solution d'acide sulfamique à 0.6% et laisser réagir pendant 10 min pour détruire tout nitrite provenant des oxydes d'azote. Avec une pipette, ajouter ensuite 2 ml de

solution de formaldéhyde à 0.2% et 5 ml de solution de pararosaniline. Déclencher un cadran de laboratoire réglé pour 30 min. Compléter les fioles jusqu'au trait avec de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie, et mélanger soigneusement. Entre 30 et 60 min plus tard, déterminer les absorbances de l'échantillon, A, du réactif-témoin, A_a, et de la solution de contrôle à 548 nm, avec des cellules de traversée optique de 1 cm. L'eau distillée sert de référence optique et non le témoin. Cette précaution est importante en raison des variations de température induites dans le compartiment optique du spectrophotomètre; ce qui altérerait l'absorbance du réactif-témoin. La solution colorée ne doit pas demeurer dans la cellule car un film de colorant pourrait s'y déposer. Après usage, nettoyer les cellules avec de l'alcool et un nettoyeur à pipe propre. Si la température des mesures ne diffère pas de plus de 2 °C de la température de calibration, le réactif-témoin devrait être à 0.03 unité d'absorbance près de l'intersection de l'axe des y de la courbe de calibration (section 6.6.2). Si la variation est plus grande, il faut établir une nouvelle courbe.

6.5 Intervalle d'absorbance

Si l'absorbance se situe entre 1.0 et 2.0, on peut doubler le volume de l'échantillon avec du réactif-témoin et lire au bout de quelques minutes. Pour des absorbances plus élevées on peut multiplier de cette façon jusqu'à six fois le volume original, avec du réactif-témoin. On obtient ainsi des lectures à moins de 10% d'erreur des valeurs réelles.

6.6 Calibration et efficacités

6.6.1 Débitmètres et aiguilles hypodermiques. Calibrer les débitmètres et les aiguilles hypodermiques (9) au moyen d'un test mètre par voie humide bien étalonné.

6.6.2 Courbe de calibration — méthode de la solution de sulfite. Pipetter différentes quantités croissantes (telles que 0, 0.5, 1, 2, 3 et 4 ml) de la solution de travail sulfite TCM (section 3.2.9) dans une série de fioles jaugées de 25 ml. Ajouter à chacune suffisamment de solution TCM pour obtenir environ 10 ml. Puis ajouter les mêmes réactifs qu'à la section 6.4. Pour une précision optimum, se servir d'un bain à température constante. La température de calibration doit être maintenue à 1 °C près entre 20 et 30 °C. La température de calibration doit être maintenue à moins de 2 °C de différence de la température d'analyse. Pour chaque solution, tracer l'absorbance en fonction de la concentration totale en microgrammes d'anhydride sulfureux. La quantité totale de microgrammes d'anhydride sulfureux dans la solution est égale à la concentration de la solution étalon (section 3.2.9) en microgrammes d'anhydride sulfureux par millilitre multipliée par le nombre de millilitres de solution de sulfate ajoutés ($\mu\text{g SO}_2 = \mu\text{g/ml SO}_2 \times \text{ml ajoutés}$). Une relation linéaire est prévue et

l'intersection avec l'axe des y doit se situer à moins de 0.03 unité d'absorbance de celle du témoin qui est normalement zéro. Pour obtenir une précision maximum déterminer la courbe du meilleur ajustement par analyse régressive par la méthode des moindres carrés. Calculer la pente de la courbe du meilleur ajustement; déterminer son inverse, B, le facteur de calibration. Voir section 3.2.10.1 pour les spécifications de la pente de la courbe de calibration. Ce facteur de calibration sert à calculer les résultats pourvu que les variations de température et de pH soient minimales. Pour garantir la fidélité de ce facteur, on recommande pour chaque série de dosages, l'utilisation d'au moins un échantillon de contrôle contenant une concentration connue d'anhydride sulfureux.

6.6.3 Courbe de calibration – méthode des tubes d'imprégnation d'anhydride sulfureux

6.6.3.1 Remarques générales. On peut préparer des atmosphères d'anhydride sulfureux aux concentrations précises qui nous intéressent au moyen de tubes d'imprégnation. Dans le système de génération de ces atmosphères, le tube de diffusion libère lentement et à débit constant des quantités connues d'anhydride sulfureux. Toutefois, il faut que la température du tube soit stable (± 1 °C) et que le tube ait été préalablement calibré à la même température. Un léger courant de gaz inerte transporte l'anhydride sulfureux gazeux, qui diffuse du tube, jusqu'à un compartiment de mélange, où il est dilué exactement, avec de l'air libre de toute trace d'anhydride sulfureux, jusqu'à la concentration requise. On peut alors effectuer le prélèvement. Ces systèmes sont représentés dans les figures 3 et 4; ils ont été décrits en détail par O'Keeffe et Ortman (10), Scaringelli, Frey et Saltzman (11), et Scaringelli, O'Keeffe, Rosenberg et Bell (12).

6.6.3.2 Préparation des atmosphères standards. On peut se procurer ou fabriquer les tubes d'imprégnation. Les instructions pour leur calibration sont décrites en détail par Scaringelli, O'Keeffe, Rosenberg et Bell (12). Le National Bureau of Standards, Washington, D.C., offre des tubes dont le débit d'imprégnation est certifié. Des débits variants de 0.2 à 0.4 $\mu\text{g}/\text{min}$, des courants de gaz inerte d'environ 50 ml/min et des débits d'air de dilution de 1.1 à 15 litres/min génèrent des atmosphères de référence de 25 à 390 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, teneur en anhydride sulfureux. La concentration d'anhydride sulfureux peut se calculer selon la section 7, "Présentation des résultats".

6.6.3.3 Prélèvements et préparation de la courbe de calibration. Préparer une série d'atmosphères de référence (habituellement 6), dont les teneurs en SO_2 varient de 25 à 390 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Échantillonner chaque atmosphère en se servant d'appareils semblables et en prélevant exactement le même volume d'air au moyen de la méthode utilisée pour

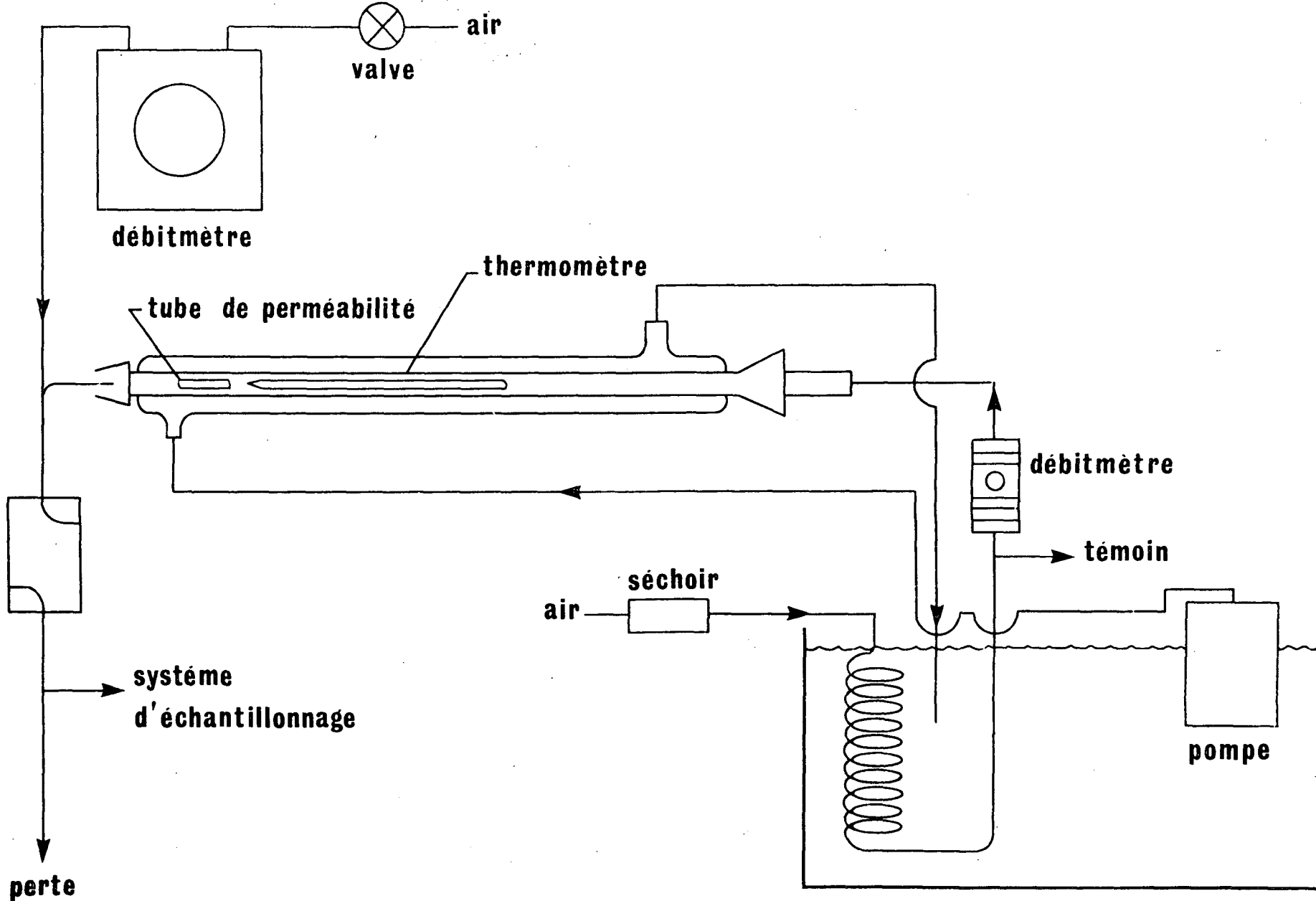


FIGURE 3

APPAREIL POUR LABORATOIRE

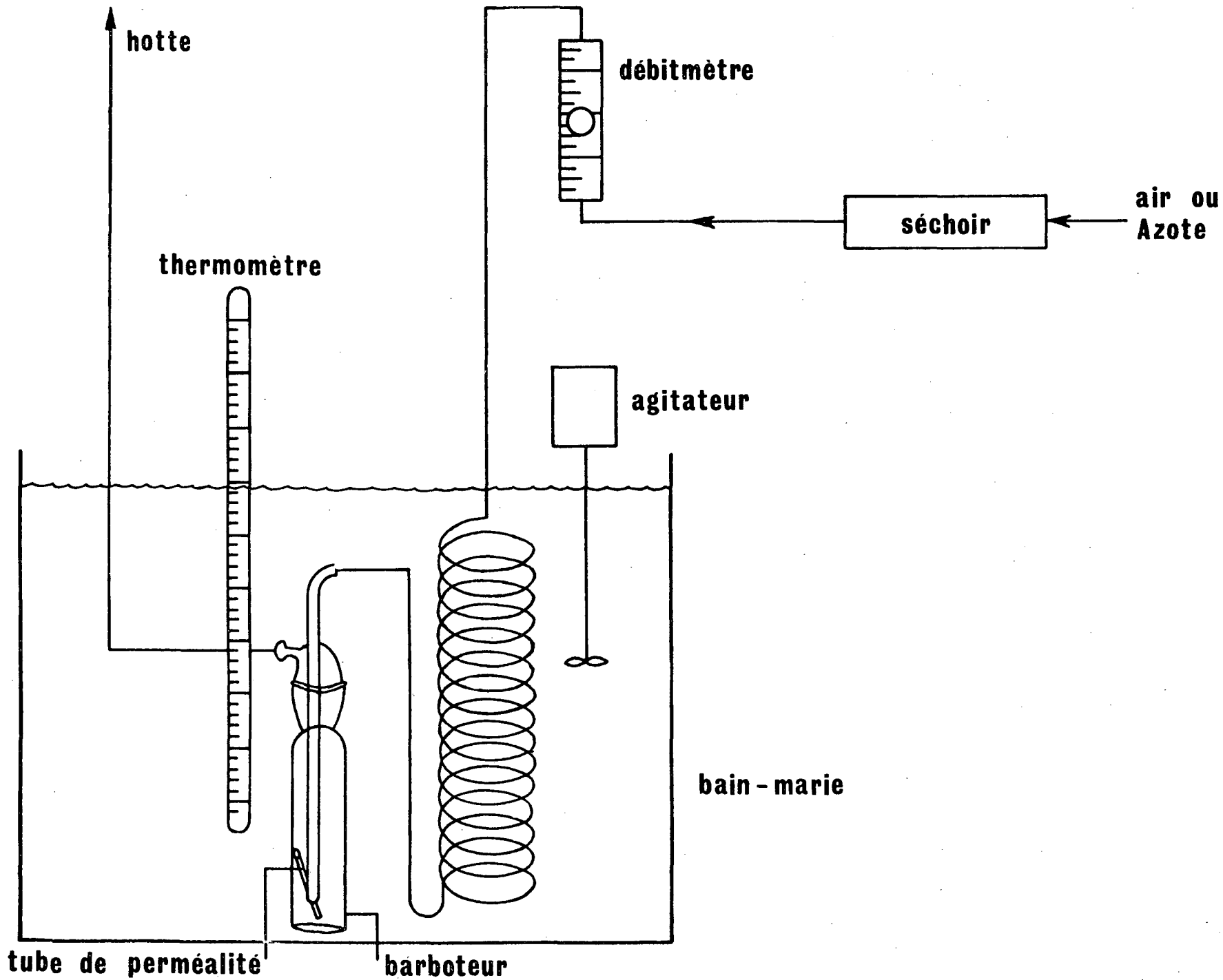


FIGURE 4 APPAREIL DE CALIBRATION

l'échantillonnage d'air atmosphérique. Déterminer les absorbances selon section 6.4. Tracer la concentration d'anhydride sulfureux en microgrammes par mètre cube (axe des x) en fonction des valeurs Aa (axe des y); tracer la ligne droite de meilleur ajustement et en déterminer la pente. On peut aussi calculer la pente par analyse régressive, au moyen de la méthode des moindres carrés. Calculer B, l'inverse de la pente.

6.6.3.4 Efficacité du prélèvement. L'efficacité du prélèvement dépasse généralement 98%; cependant on peut observer une baisse à des concentrations inférieures à 25 µg/m³ (13, 14).

7 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

7.1 Normalité de la solution de thiosulfate (section 3.2.6)

On calcule la normalité de la façon suivante:

$$N = \frac{W \times 2.80}{V}$$

où

W – le poids d'iodate de potassium, g

V – le volume de thiosulfate utilisé, ml

7.2 Concentration de la solution de travail de sulfite (section 3.2.9)

La concentration, C, de cette solution en microgrammes d'anhydride sulfureux par millilitre est calculée de la façon suivante:

$$C = \frac{0.02 N (V_1 - V_2) (32000)}{25}$$

où

0.02 – le facteur de dilution

N – la normalité du thiosulfate

V₁ – le volume de thiosulfate par fiole, ml

V₂ – le volume de thiosulfate par échantillon, ml

32000 – le poids en milliéquivalents de SO₂ / µg

25 – le volume de la solution-étalon de sulfite, ml

7.3 Concentration de l'atmosphère standard d'anhydride sulfureux

On détermine C la concentration en SO₂ de ces atmosphères en microgrammes d'anhydride sulfureux par mètre cube comme suit:

$$C = \frac{1000 P}{R_d R_1}$$

où

P – le débit d'imprégnation à la température de référence, $\mu\text{g}/\text{min}$

R_d – le débit du courant d'air de dilution aux conditions de référence de température et de pression, litres/min

R_1 – le débit du gaz inerte aux conditions de référence de température et de pression, litres/min

7.4 Conversion du volume

Convertir le volume d'air prélevé aux conditions de référence de 25 °C et de 760 mm de mercure.

$$V_r = V \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{273 + t}$$

où

V_r – le volume d'air à 25 °C et 760 mm, litres

V – le volume d'air prélevé, litres

P – la pression barométrique, mm Hg

t – la température de l'échantillon d'air, °C

7.5 Concentration d'anhydride sulfureux 1

Lorsque les courbes de calibration sont obtenues à partir des solutions de sulfite, on calcule, C, la concentration en microgrammes par mètre cube de l'anhydride sulfureux dans l'échantillon de la façon suivante:

$$C = \frac{(A - A_0) (10^3) (B)}{V_r} \times D$$

où

10^3 – facteur de conversion de litre en mètre cube

B – le facteur de calibration, μg / unité d'absorbance

A – l'absorbance de l'échantillon

A_0 – l'absorbance du réactif-témoin

D – le facteur de dilution: pour les prélèvements de 30 et de 60 min, $D = 1$; pour ceux de 24 h, $D = 10$

V_r – l'échantillon corrigé à 25 °C et à 760 mm, litres

7.6 Concentration de l'anhydride sulfureux 2

On calcule la concentration C, en microgrammes par mètre cube d'une façon différente quand les courbes de calibration sont préparées au moyen des atmosphères standards d'anhydride sulfureux

$$C = (A - A_0) \times B$$

où

A — l'absorbance de l'échantillon

A₀ — l'absorbance du réactif-témoin

B — l'inverse de la pente de la courbe; voir section 6.6.2

7.7 Conversion des microgrammes par mètre cube en parties par million

Si on le désire, on peut aussi exprimer en parties par million la concentration de l'anhydride sulfureux aux conditions de référence:

$$\text{ppm SO}_2 = \mu\text{g SO}_2 / \text{m}^3 \times 3.82 \times 10^{-4}$$

7.8 Précision et exactitude

Avec la procédure analytique appliquée à des échantillons standards (3), l'écart-type relatif est de 4.6% pour un niveau de confiance de 95%.

8 REMARQUES SUR LA MÉTHODE

8.1 Stabilité des échantillons

Après les prélèvements, les solutions demeurent relativement stables. A 22 °C l'anhydride sulfureux s'échappe à raison de 1% par jour. On ne remarque aucune perte d'anhydride sulfureux lorsque l'échantillon est entreposé à 5 °C pendant 30 jours. La stabilité de l'anhydride sulfureux en solution croît en présence d'EDTA; sa vitesse de décomposition ne dépend pas de sa concentration (2).

8.2 La pararosanine pure

Au Canada, on peut se procurer ce composé, spécialement purifié, chez Canadian Laboratory Supplies et chez Fisher Scientific Co.

8.3 Au Canada, il faut user de la méthode de barbotage avec circonspection car il y a risque de gel par temps froid.

9 RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE

9.1 Placer 10 ml de solution absorbante dans le barboteur.

9.2 Aspirer l'échantillon d'air à travers le barboteur.

9.3 Remplacer toute perte d'eau causée par l'évaporation.

9.4 Laisser reposer 20 min. Ajouter de l'acide sulfamique si les oxydes d'azote sont présents et laisser reposer 10 min.

- 9.5 Ajouter le réactif de formaldéhyde.
- 9.6 Ajouter le réactif de pararosaniline.
- 9.7 Laisser reposer 30 min.
- 9.8 Lire l'absorbance à 548 nm en se référant à l'eau.
- 9.9 Calculer la concentration d'anhydride sulfureux.

BIBLIOGRAPHIE

1. West, P.W., et Ordoveza, F., "Elimination of Nitrogen Dioxide Interference in the Determination of Sulfur Dioxide", Anal. Chem., 34, 1324-1325 (1962).
2. Scaringelli, F.P., Saltzman, B.E., et Frey, S.A., "Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide", Anal. Chem., 39, 1709 (1967).
3. Pate, J.B., Ammons, B.E., Swanson, G.A., et Lodge, J.P., Jr., "Nitrite Interference in Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide", Anal. Chem., 37, 942 (1965).
4. Zurlo, N., et Griffini, A.M., "Measurement of the SO Content of Air in the Presence of Oxides of Nitrogen and Heavy Metals", Med. Lavoro, 53, 330 (1962).
5. West, P.W., et Gaeke, G.C., "Fixation of Sulfur Dioxide as Sulfitomercurate III and Subsequent Colorimetric Determination", Anal. Chem., 28, 1816 (1956).
6. Ephraïms, F., "Inorganic Chemistry", Édité par P.C.L. Thorne et E.R. Roberts, 5th Édition, Interscience, p. 562 (1948).
7. Lyles, G.R., Dowling, F.B., et Blanchard, V.J., "Quantitative Determination of Formaldehyde in Parts Per Hundred Million Concentration Level", J. Air Pollut. Control Assoc., 15, 106 (1965).
8. Scaringelli, F.P., Elfers, L., Norris, D., et Hochheiser, S., "Enhanced Stability of Sulfur Dioxide in Solution", Anal. Chem., 42, 1818 (1970).
9. Lodge, J.P., Jr., Pate, J.B., Ammons, B.E., et Swanson, G.A., "Use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling", J. Air Pollut. Control Assoc., 16, 197 (1966).
10. O'Keeffe, A.E., et Ortman, G.C., "Primary Standards for Trace Gas Analysis", Anal. Chem., 38, 760 (1966).
11. Scaringelli, F.P., Frey, S.A., et Saltzman, B.E., "Evaluation of Teflon Permeation Tubes for Use with Sulfur Dioxide", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 28, 260 (1967).
12. Scaringelli, F.P., O'Keeffe, A.E., Rosenberg, E., et Bell, J.P., "Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapors with Permeation Devices Calibrated Gravimetrically", Anal. Chem., 42, 871 (1970).
13. Urone, P., Evans, J.B., et Noyes, C.M., "Tracer Techniques in Sulfur Dioxide Colorimetric and Conductometric Methods", Anal. Chem., 37, 1104 (1965).
14. Bostrom, C.E., "The Absorption of Sulfur Dioxide at Low Concentrations Studied by an Isotopic Tracer Method", Int. J. Air Water Pollut., 9, 33 (1965).