
Norme internationale



4221

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Qualité de l'air — Détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant — Méthode spectrophotométrique au thorin

Air quality — Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air — Thorin spectrophotometric method

Première édition — 1980-11-15

standards.iteh.ai

[ISO 4221:1980](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482fb19c-4455a98773a6/iso-4221-1980)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482fb19c-4455a98773a6/iso-4221-1980>

CDU 614.71 : 543.272.51 : 543.42

Réf. no : ISO 4221-1980 (F)

Descripteurs : pollution atmosphérique, air, analyse chimique, dosage, anhydride sulfureux, méthode spectrophotométrique.

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 4221 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, et a été soumise aux comités membres en avril 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Finlande	Suède
Allemagne, R. F.	France	Suisse
Australie	Hongrie	Tchécoslovaquie
Autriche	Inde	Turquie
Belgique	Iran	URSS
Bulgarie	Italie	Yougoslavie
Danemark	Norvège	
Espagne	Pays-Bas	

[ISO 4221:1980](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482f-b19c-4455a98133ab/iso-4221-1980)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482f-b19c-4455a98133ab/iso-4221-1980>

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques :

Pologne
Royaume-Uni

Qualité de l'air — Détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant — Méthode spectrophotométrique au thorin

1 Objet

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au thorin¹⁾ pour la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant.

2 Domaine d'application

Cette méthode est applicable à la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant, dans la gamme comprise entre 3,5 et 150 µg/m³, pour un volume d'air prélevé de 2 m³ et pour un volume de solution d'absorption de 50 ml. Pour des concentrations plus élevées, une dilution de l'échantillon peut s'avérer nécessaire avant d'effectuer la détermination.²⁾

S'ils sont présents en concentrations très élevées, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène peuvent interférer. Les interférences de matières particulaires sont évitées par filtration de l'air au moment de l'échantillonnage. (Voir également 8.3.)

NOTE — La dilution est parfois inutile si l'échantillon d'air, prélevé durant une période spécifiée, est réduit en divisant la période d'échantillonnage en intervalles de même durée et en prélevant de façon à faire suivre des intervalles d'absorption par des intervalles avec pompe de prélèvement déconnectée.

3 Référence

ISO 4219, *Qualité de l'air — Détermination des composés soufrés gazeux dans l'air ambiant — Appareillage d'échantillonnage.*

4 Principe

Absorption et oxydation du dioxyde de soufre présent dans l'air prélevé, par aspiration de l'échantillon, durant une période spécifiée, dans une solution acide de peroxyde d'hydrogène de pH défini, résultant en la formation d'acide sulfurique.

Précipitation des ions sulfates qui forment du sulfate de baryum par réaction avec l'excès de perchlorate de baryum, puis déter-

mination des ions baryum résiduels par combinaison avec le thorin et mesurage spectrophotométrique du complexe coloré à 520 nm.

NOTE — La différence entre la quantité initiale et la quantité finale d'ions baryum correspond à la concentration en ions sulfate dans la solution d'absorption et, ainsi, à la quantité de dioxyde de soufre qui a été oxydée. L'absorbance varie de façon inverse de la concentration en ions sulfate présents dans la solution d'absorption.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau bidistillée ou de l'eau désionisée et distillée.

AVERTISSEMENT — Manipuler avec précaution les substances dangereuses suivantes : la solution d'acide perchlorique, la solution de perchlorate de baryum, le dioxanne et le thorin.

5.1 Peroxyde d'hydrogène, solution à 27 à 30 % (m/m).

5.2 Solution d'absorption.

Diluer 10 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (5.1) à 1 000 ml avec de l'eau. Ajuster le pH de la solution à une valeur comprise entre 4,0 et 4,5 avec la solution d'acide perchlorique (5.4), de préférence en utilisant un pH-mètre.

Conserver cette solution au réfrigérateur et la jeter après 1 mois.

5.3 Acide perchlorique, solution à 0,1 mol/l.

Ajouter 4,3 ml d'une solution d'acide perchlorique (HClO₄) à 72 % (m/m) dans de l'eau contenue dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

5.4 Acide perchlorique, solution à approximativement 0,01 mol/l.

Préparer à partir de la solution à 0,1 mol/l (5.3).

1) Le thorin est également connu sous le nom de thoron ou thoronol, le sel sodique de l'acide disulfonique-4- (ortho-arsénophényl-azo) 3-hydroxy 2,7-naphtalène.

2) Une méthode spectrophotométrique au tétrachloromercurate (TCM)/pararosaniline pour la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant fera l'objet d'une Norme internationale ultérieure, et devra être utilisée lorsqu'une plus grande sensibilité sera nécessaire.

5.5 Perchlorate de baryum, solution.

Dissoudre 0,525 g de perchlorate de baryum anhydre [Ba(ClO₄)₂] dans une petite quantité de la solution d'acide perchlorique (5.3) contenue dans une fiole jaugée de 250 ml. Compléter au volume avec la même solution d'acide perchlorique et homogénéiser.

5.6 Perchlorate de baryum/dioxanne, solution.

Ajouter 10 ml de la solution de perchlorate de baryum (5.5) à 40 ml d'eau contenue dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec du dioxanne et homogénéiser.

NOTES

1 On peut utiliser plusieurs solvants organiques, par exemple le dioxanne, le propanol-2 et l'acétone. C'est cependant avec le dioxanne que l'on obtient la meilleure courbe d'étalonnage.

2 Le solvant organique est sélectionné afin de minimiser le produit de solubilité du sulfate de baryum, mais, étant donné que celui-ci est encore significatif dans le bas de la gamme de concentration, on ajoute une petite quantité constante d'ions sulfate dans la solution d'essai à blanc, dans les solutions témoins et dans la partie aliquote de l'échantillon exposé.

5.7 Thorin, solution à 2,5 g/l.

Dissoudre 0,125 g de thorin dans 20 ml de la solution étalon de sulfate (5.8.2) et une petite quantité d'eau contenus dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution chaque jour.

5.8 Solutions étalons de sulfate.

5.8.1 Sulfate, solution étalon contenant 0,5 mol d'acide sulfurique (H₂SO₄) par litre.

Étalonner cette solution de façon précise par titrage par rapport à une solution titrée d'hydroxyde de sodium, ayant elle-même été titrée par rapport à l'hydrogénophthalate de potassium (KHC₈H₄O₄).

1 ml de cette solution étalon correspond à 32 mg de SO₂.

5.8.2 Sulfate, solution étalon contenant 0,001 25 mol d'acide sulfurique (H₂SO₄) par litre.

Préparer à partir de la solution étalon de sulfate (5.8.1) en diluant de la façon suivante :

- a) Introduire, au moyen d'une pipette, 25 ml de la solution étalon de sulfate dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon correspond à environ 800 µg de SO₂.

- b) Introduire, au moyen d'une pipette, 10 ml de la solution étalon de sulfate obtenue selon a) dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon correspond à environ 80 µg de SO₂.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Appareillage d'échantillonnage, spécifié dans les paragraphes 5.1 à 5.7 de l'ISO 4219, et, en outre, celui qui est spécifié en 6.1.1.

6.1.1 Absorbours

Des flacons en verre borosilicaté de type Durand, équipés de joints rodés interchangeables (voir figure 1), doivent être utilisés. Un flacon où le cône du joint rodé est sur le flacon est préférable, eu égard au risque moindre d'introduction de matières étrangères dans la solution d'absorption lorsque la sonde d'échantillonnage est enlevée.

Le volume du flacon doit être de 125 ml pour un échantillonnage de 24 h et de 250 ml pour un échantillonnage de 48 h. Le diamètre extérieur des tubes d'entrée et de sortie de l'absorbours doit être de 10 à 12 mm. Le tube amenant l'air dans la solution doit avoir un diamètre intérieur de 6 à 8 mm et doit s'arrêter à une distance de 5 à 10 mm du fond de l'absorbours.

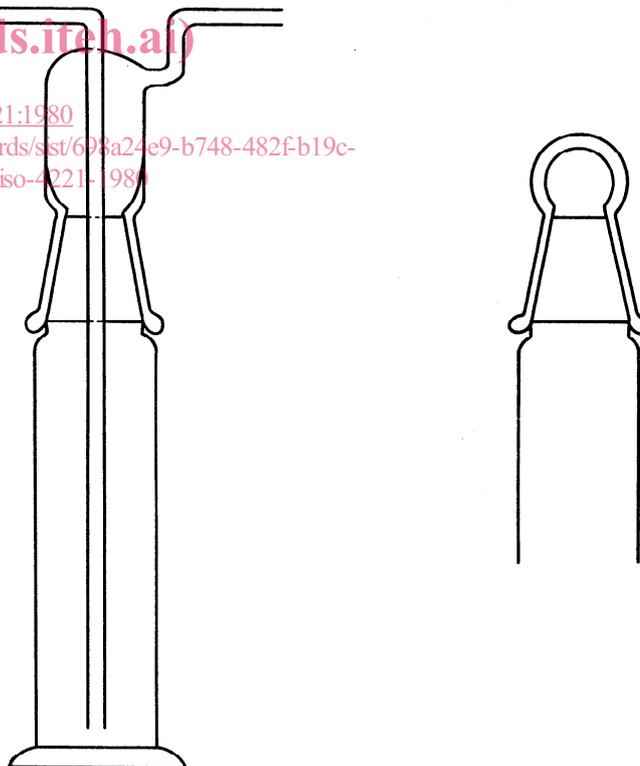


Figure 1 — Absorbours
(Les proportions dimensionnelles sont approximatives.)

6.2 Spectrophotomètre à simple ou double faisceau.

Si l'on utilise un spectrophotomètre à simple faisceau, il faut pouvoir régler le flux incident, par exemple par réglage d'un diaphragme ou d'une largeur de fente. Pour un spectrophotomètre à simple faisceau, la meilleure exactitude est obtenue si le

flux incident peut être réglé pour donner une «valeur d'absorbance lue» le plus proche possible de 0 pour la concentration mesurable la plus forte. Cependant, pour les appareils couramment disponibles, le meilleur résultat possible est obtenu si le réglage du flux incident entraîne une «valeur d'absorbance lue» de 0,800 pour le blanc, en utilisant des cuves de 10 mm ou de 20 mm de parcours optique. Si l'on utilise un appareil à double faisceau, la différence d'absorbance entre l'échantillon (ou les solutions étalons) et le blanc peut être lue directement.

NOTE — **valeur de l'absorbance lue** : Valeur lue sur le spectrophotomètre à simple faisceau; le signal mesuré est proportionnel au logarithme de l'intensité.

6.3 Cuves en verre, ayant un parcours optique de 10 ou 20 mm.

Si l'on utilise plus d'une cuve, celles-ci doivent être appariées photométriquement.

6.4 Pipettes, de 0,25 ml de capacité, ou **appareil de distribution et de dilution**.

7 Échantillonnage

Installer l'équipement décrit dans l'ISO 4219 conformément aux spécifications de l'ISO 4219 et à toutes les spécifications spéciales concernant l'atmosphère à prélever (voir 8.3).

Placer un filtre à particules (5.3 de l'ISO 4219) dans le porte-filtre (5.3.2 de l'ISO 4219).

Dans l'un des absorbeurs (6.1.1), placer une quantité adéquate de la solution d'absorption (5.2), indiquer le niveau de la solution et relier le flacon au dispositif d'échantillonnage.

Pour une période d'échantillonnage de 24 h, le volume utilisé doit être de 50 ml et, pour une période de 48 h, il doit être de 150 ml.

NOTES

1 Si la température de l'air prélevé dépasse 25°C ou si l'air est très sec, il peut être nécessaire d'utiliser de plus grands volumes de solution d'absorption. La quantité correcte nécessaire pour absorber tout le dioxyde de soufre dans l'échantillon pour essai prélevé durant la période d'essai fixée à l'avance, devrait être déterminée par des essais préalables.

2 On peut utiliser un équipement automatique pour échanger les absorbeurs.

Régler le régulateur de débit (5.6 de l'ISO 4219) pour avoir un débit de 90 l/h. Enregistrer la lecture sur le compteur à gaz (5.6 de l'ISO 4219) ainsi que le temps, et mettre en marche la pompe de prélèvement (5.7 de l'ISO 4219).

À la fin de la période d'échantillonnage, arrêter la pompe d'échantillonnage, noter la lecture sur le compteur à gaz ainsi que le temps. Enlever l'absorbeur de l'ensemble d'échantillonnage et compléter au niveau initial avec de l'eau.

Afin d'éviter toute contamination des parties aliquotes à analyser, fermer le flacon avec un bouchon de façon étanche ou, si ce n'est pas possible, transférer le contenu dans un flacon sec et propre et l'envoyer au laboratoire pour analyses.

Remplacer le flacon qui a été enlevé par un deuxième flacon contenant une nouvelle solution d'absorption et remplacer le filtre à particules.

8 Mode opératoire

8.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

8.1.1 Solutions témoins

Préparer une série de solutions témoins ayant des concentrations de sulfate correspondant à des concentrations en dioxyde de soufre de 0,8 — 1,6 — . . . — 8,0 µg/ml en introduisant des parties respectives de 1,00 — 2,00 — . . . — 10,00 ml de la solution étalon de sulfate (5.8.2) dans une série de dix fioles jaugées de 100 ml, en complétant au volume et en homogénéisant.

8.1.2 Solution d'essai à blanc

Préparer une solution d'essai à blanc en mélangeant complètement 4,0 ml d'eau, 10 ml de la solution de perchlorate de baryum/dioxanne (5.6) et 0,25 ml de la solution de thorin (5.7), de la manière la plus reproductible possible en utilisant soit les pipettes, soit l'appareil équivalent de distribution et de dilution (6.4).

Ajouter la solution de thorin juste avant le mesurage d'absorbance de la solution. Il est à noter que la solution d'essai à blanc reste stable durant 30 min si elle est conservée dans l'obscurité.

8.1.3 Solutions étalons

Préparer une série de solutions étalons correspondant à chacune des solutions témoins (8.1.1) en mélangeant 4,0 ml de chacune avec les mêmes quantités de réactifs que celles utilisées pour la solution d'essai à blanc (8.1.2).

Mesurer l'absorbance des solutions étalons dans les 10 min qui suivent.

8.1.4 Mesurage

Vérifier le spectrophotomètre (6.2) conformément aux instructions du fabricant et, après stabilisation, ajuster la longueur d'onde à 520 nm.¹⁾

Pour être sûr du résultat, il est conseillé d'effectuer le mesurage au moins deux ou trois fois avec la même solution.

8.1.4.1 Appareils à simple faisceau

Remplir une cuve (6.3) avec la solution d'essai à blanc (8.1.2), la placer dans le faisceau et ajuster la valeur d'absorbance lue à

1) Le réglage du spectrophotomètre doit être réalisé fréquemment avec des solutions d'essai à blanc fraîches préparées.

0,800.¹⁾ Remplacer la solution d'essai à blanc par, l'une après l'autre, les solutions étalons (8.1.3) et mesurer l'absorbance de chaque solution.

8.1.4.2 Appareils à double faisceau

Remplir deux cuves avec la solution d'essai à blanc (8.1.2), les placer dans les faisceaux de mesurage et de référence, et régler la différence d'absorbance à zéro. Remplacer la solution de l'essai à blanc de la cuve destinée au faisceau de référence par, l'une après l'autre, les solutions étalons (8.1.3) et mesurer la différence d'absorbance de chaque solution.

8.1.5 Courbe d'étalonnage²⁾

Tracer une courbe d'étalonnage en portant l'absorbance de chaque solution étalon, y compris celle de la solution d'essai à blanc (appareils à simple faisceau), en fonction de la concentration en dioxyde de soufre dans la solution témoin correspondante (8.1.1) ou en fonction de la différence d'absorbance par rapport à la solution d'essai à blanc (appareils à double faisceau) (voir figures 2 à 5).

8.2 Détermination

Ajuster la température de la solution d'absorption contenant l'échantillon pour essai prélevé suivant le chapitre 7 à la même température que celle des solutions de réactifs.

Pour être sûr du résultat, il est nécessaire de déterminer, à partir de deux ou trois prises d'essai, la concentration en dioxyde de soufre dans la solution échantillon.

8.2.1 Prise d'essai

Introduire, à l'aide d'une pipette, 4,0 ml de la solution dans l'absorbeur.

8.2.2 Solution d'essai

Mélanger la prise d'essai (8.2.1) à 10 ml de la solution de perchlorate de baryum/dioxanne (5.6) et 0,25 ml de la solution de thorin (5.7), comme spécifié en 8.1.2.

8.2.3 Mesurage

Remplir une cuve avec la solution d'essai (8.2.2) et mesurer son absorbance, comme spécifié en 8.1.4, dans les 10 min qui suivent. Déterminer la concentration en dioxyde de soufre dans la prise d'essai par référence à la courbe d'étalonnage appropriée (8.1.5). Pour obtenir une bonne précision, seule la partie linéaire de la courbe d'étalonnage doit être utilisée, c'est-à-dire entre 0 et 6 µg/ml de concentration en dioxyde de soufre.

Si la concentration en dioxyde de soufre dans l'échantillon dépasse 6 µg/ml, prendre une nouvelle partie aliquote de la solution d'absorption et diluer avec de l'eau à un volume convenable. Noter le facteur de dilution f et opérer suivant 8.2.1, 8.2.2 et 8.2.3.

8.3 Interférences

Le thorin se complexe avec de nombreux cations métalliques, mais l'utilisation de filtre à particules au stade de l'échantillonnage devrait assurer leur absence complète dans l'échantillon. L'utilisation d'un filtre élimine également les phosphates qui pourraient interférer en précipitant le baryum en phosphate de baryum.

Des concentrations très élevées d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène peuvent interférer; le premier peut déplacer le pH de la solution échantillon en dehors des limites requises pour l'analyse, le dernier peut être oxydé en acide sulfurique dans l'absorbeur. Si le pH de la solution d'absorption tombe en dessous de 3,5 ou s'élève au-dessus de 9,8, l'évaluation de la concentration en dioxyde de soufre obtenue sera respectivement trop élevée ou trop faible. Le pH de la solution d'absorption à analyser peut varier entre 3,5 et 9,8 sans interférence.

9 Expression des résultats

9.1 Mode de calcul

La concentration en masse de dioxyde de soufre (SO₂) dans l'échantillon d'air est donnée, en microgrammes par mètre cube, par la formule

$$c(\text{SO}_2) = f \times c_{\text{cal}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

où f est le facteur de dilution (voir 8.2.3);

c_{cal} est la concentration en masse de dioxyde de soufre, en microgrammes par millilitre, lue sur la courbe d'étalonnage;

V_1 est le volume initial, en millilitres, de la solution d'absorption;

V_2 est le volume, en mètres cubes, de l'échantillon d'air.

Exprimer le résultat comme étant la moyenne de deux ou trois déterminations (voir 8.2).

9.2 Limite de détection

9.2.1 Spectrophotomètre à simple faisceau

L'absorbance de la solution d'essai à blanc (absorbance lue 0,800) peut être déterminée à $\pm 0,003$ qui correspond au bruit de fond du spectrophotomètre. La limite de détection est égale, pour un signal, à trois fois le bruit de fond, c'est-à-dire à une valeur d'absorbance de $0,800 - 3 \times 0,003 = 0,791$ correspondant à une concentration en dioxyde de soufre de 0,13 µg/ml.

9.2.2 Spectrophotomètre à double faisceau

La limite de détection est du même ordre de grandeur que pour le spectrophotomètre à simple faisceau, c'est-à-dire 0,1 µg/ml.

1) Le réglage du spectrophotomètre doit être réalisé fréquemment avec des solutions d'essai à blanc fraîches préparées.

2) Une nouvelle courbe d'étalonnage doit être établie pour chaque lot des solutions de thorin et de perchlorate de baryum/dioxanne utilisées.

9.3 Répétabilité

9.3.1 Spectrophotomètre à simple faisceau

La répétabilité en termes d'écart-type (effectif d'un échantillon $n = 10$) est la suivante :

- En utilisant une pipette manuelle : $\pm 0,07 \mu\text{g/ml}$
- En utilisant un appareil de distribution et de dilution : $\pm 0,03 \mu\text{g/ml}$

9.3.2 Spectrophotomètre à double faisceau

Les mesures, obtenues en utilisant des solutions de sulfate de potassium traitées sur résine échangeuse de cations comme étalons et couvrant une gamme équivalant à une concentration en dioxyde de soufre de 0,3 à 8 $\mu\text{g/ml}$, montrent que l'écart-type global est de $\pm 0,06 \mu\text{g/ml}$.

10 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification complète de l'échantillon;
- b) référence à la présente Norme internationale;
- c) référence à l'ISO 4219;
- d) résultats et forme sous laquelle ils sont exprimés;
- e) compte rendu de tous les détails particuliers relevés pendant l'essai;
- f) compte rendu de toutes les opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans la Norme internationale à laquelle il est fait référence, ou de toutes les opérations facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4221:1980](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482fb19c-4455a98773a6/iso-4221-1980)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482fb19c-4455a98773a6/iso-4221-1980>

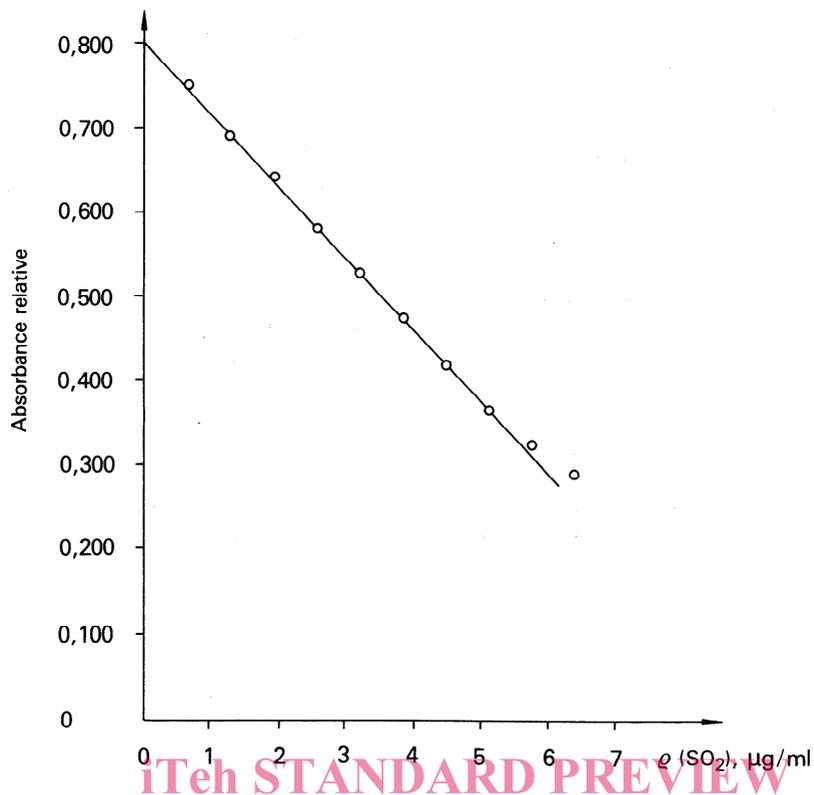


Figure 2 — Courbe d'étalonnage type obtenue en utilisant un spectrophotomètre à simple faisceau avec des cuves de 20 mm de parcours optique

ISO 4221:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/698a24e9-b748-482f-b19c-4455a98773a6/iso-4221-1980>

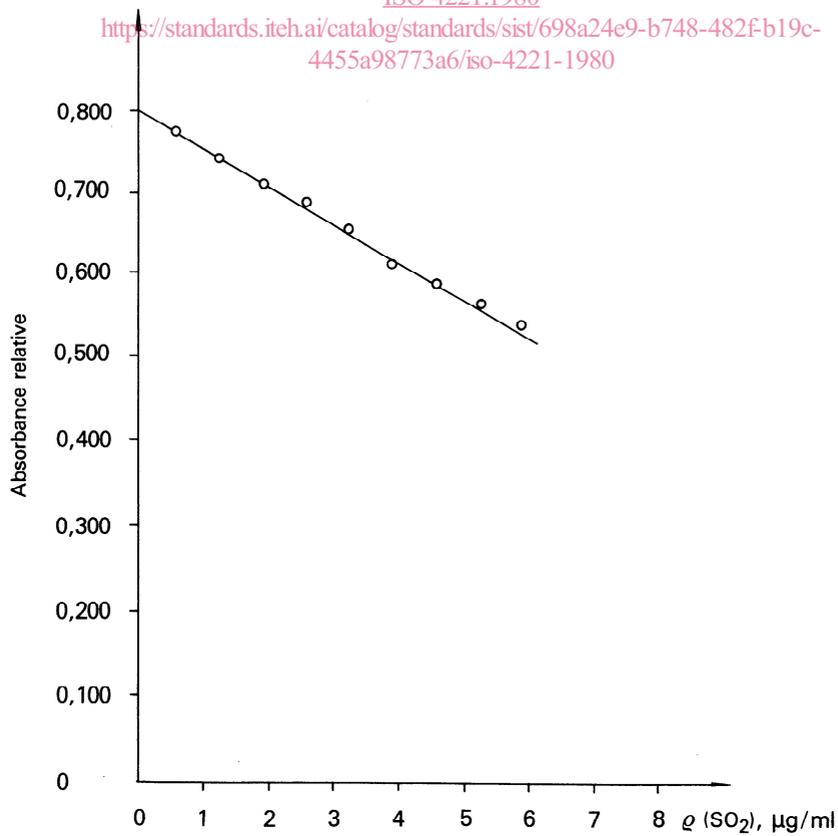


Figure 3 — Courbe d'étalonnage type obtenue en utilisant un spectrophotomètre à simple faisceau avec des cuves de 10 mm de parcours optique

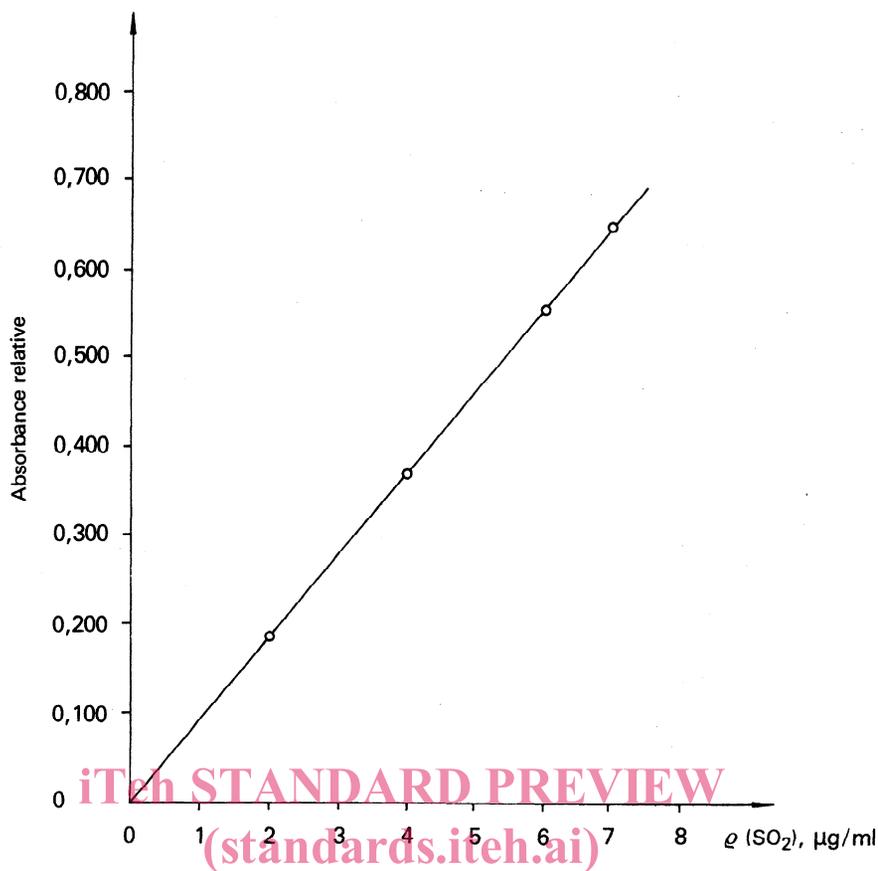


Figure 4 — Courbe d'étalonnage type obtenue en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau avec des cuvettes de 20 mm de parcours optique

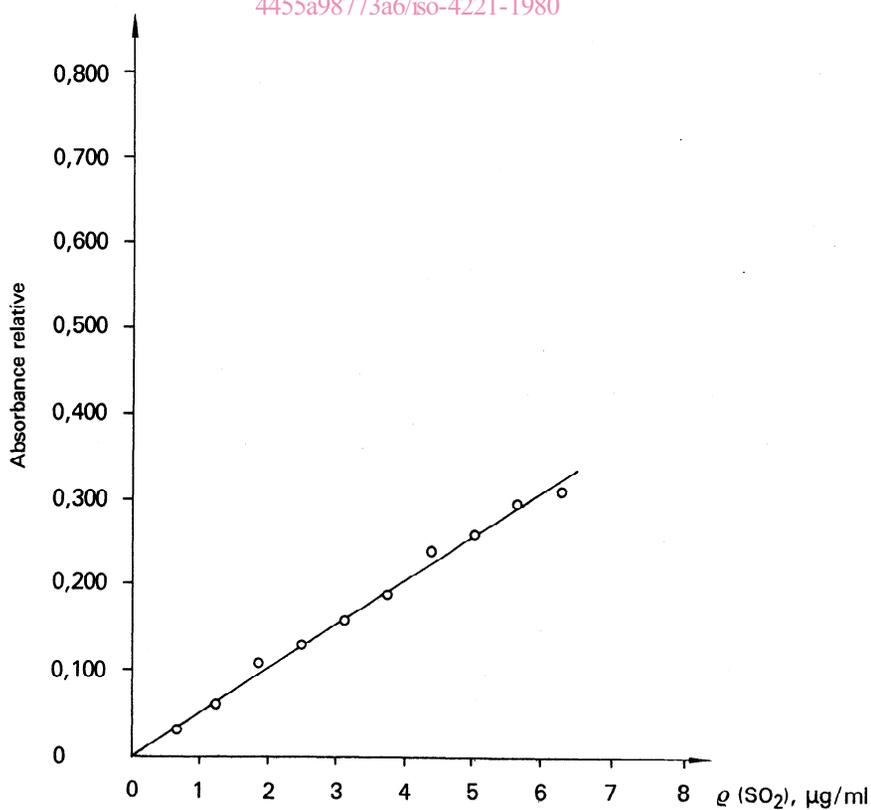


Figure 5 — Courbe d'étalonnage type obtenue en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau avec des cuvettes de 10 mm de parcours optique