

NORME
INTERNATIONALE

ISO
6767

Première édition
1990-09-01

**Air ambiant — Détermination de la
concentration en masse du dioxyde de
soufre — Méthode au tétrachloromercurate
(TCM) et à la pararosaniline**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Ambient air — Determination of the mass concentration of sulfur
dioxide — Tetrachloromercurate (TCM)/pararosaniline method*

ISO 6767:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d67119cd-8798-47f0-b75a-b015cde55499/iso-6767-1990>

NORME

ISO



Numéro de référence
ISO 6767:1990(F)

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 en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6767 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*.

Les annexes A et B font partie intégrante de la présente Norme internationale. L'annexe C est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation Internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Introduction

La présente Norme internationale constitue un guide, fondé sur la méthode West-Gaeke, pour la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre présent dans l'air ambiant. Les annexes présentent l'essai de pureté et la purification de l'hydrochlorure de pararosaniline (annexe A), la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre présent dans la solution de bisulfite de sodium utilisée pour les contrôles de routine (annexe B), ainsi que les spécifications pour la récupération de mercure dans les solutions fraîches ou utilisées (annexe C).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 6767:1990](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d67119cd-8798-47f0-b75a-b015cde55499/iso-6767-1990>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6767:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d67119cd-8798-47f0-b75a-b015cde55499/iso-6767-1990>

Air ambiant — Détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre — Méthode au tétrachloromercurate (TCM) et à la pararosaniline

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrophotométrique, connue sous le nom de méthode au tétrachloromercurate (TCM) et à la pararosaniline, pour la détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre présent dans l'air ambiant, dans la gamme de 20 µg/m³ à environ 500 µg/m³.

La période d'échantillonnage est de 30 min ou de 60 min.

Dans le cas d'une période d'échantillonnage plus longue que 60 min ou de concentrations de dioxyde de soufre plus importantes (jusqu'à 2 000 µg/m³ environ), il est nécessaire de s'assurer que les concentrations de dioxyde de soufre présentes dans la solution absorbante mentionnée dans l'article 6, deuxième alinéa, ne sont pas dépassées. On peut y parvenir en réduisant le débit-volume pendant l'échantillonnage. Les solutions d'échantillonnage obtenues à l'aide de cette méthode peuvent être conservées jusqu'à 24 h avant les mesurages, dans la mesure où elles sont stockées à environ 5 °C dans un appareil réfrigérant.

La liste des substances susceptibles d'interférer et d'être présentes dans l'échantillon d'air est donnée en 7.5.

Les indications relatives à la fidélité et à la précision de la méthode ainsi qu'à la limite de détection minimale figurent en 8.2.

La limite de détection, l'écart-type et les Interférences autorisent la méthode au TMC à orienter les mesures de terrain dans le domaine des plus hautes concentrations. Lorsque des mesurages plus précis sont requis, on peut utiliser des instruments spécialement testés et calibrés.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 4219:1979, *Qualité de l'air — Détermination des composés soufrés gazeux dans l'air ambiant — Appareillage d'échantillonnage.*

ISO 6349:1979, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode par perméation.*

3 Principe

Absorption du dioxyde de soufre présent dans l'échantillon d'air au travers d'une solution de tétrachloromercurate de sodium (TCM) pendant un temps donné, conduisant à la formation d'un complexe de dichlorosulfitomercure.

Destruction des ions nitrates formés dans la solution de tétrachloromercurate de sodium par les oxydes d'azote présents dans l'échantillon d'air par addition d'une solution d'acide sulfamique. Conversion du complexe de dichlorosulfitomercure en acide méthyl-sulfonique de pararosaniline fortement coloré en violet, par addition, à la solution résultante, d'une solution de formaldéhyde et d'une solution acidifiée de chlorhydrate de pararosaniline.

Détermination de l'absorbance de la solution échantillon à une longueur d'onde d'environ 550 nm

en utilisant un spectrophotomètre (ou colorimètre) approprié et évaluation de la concentration en masse de dioxyde de soufre au moyen d'une courbe d'étalonnage préparée en utilisant des mélanges de gaz pour étalonnage.

En fonction de l'équipement disponible dans le laboratoire, il peut être pratique, dans certains cas, d'employer des solutions de disulfite de sodium pour des contrôles de routine. Cependant, les solutions ne sont utilisées qu'après un véritable étalonnage faisant appel à un dispositif de perméation.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée, de préférence bi-distillée ou de l'eau de pureté équivalente et exempte d'oxydants.

AVERTISSEMENT — Utiliser les réactifs conformément aux règlements concernant la sécurité et la santé des personnes.

4.1 Solution absorbante, consistant en une solution de tétrachloromercure de sodium (TCM), $c(\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]) = 0,04 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 10,9 g de chlorure de mercure(II) (HgCl_2), 4,7 g de chlorure de sodium (NaCl) et 0,07 g de sel disodique dihydraté de l'acide (éthylène-dinitrilo)tétraacétique (EDTA) $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$ dans de l'eau contenue dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger.

Conserver la solution dans une bouteille bien fermée.

La solution reste stable pendant plusieurs mois mais doit être jetée si un précipité s'est formé.

NOTE 1 L'annexe C présente un mode opératoire pour la récupération du mercure dans les solutions fraîches ou utilisées.

4.2 Chlorhydrate de pararosaniline (PRA), solution à 0,16 g/l.

4.2.1 Verser 86 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à environ 38 % (*m/m*) ($\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, volumer avec de l'eau et bien mélanger.

4.2.2 Verser 205 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) à environ 85 % (*m/m*) ($\rho \approx 1,69 \text{ g/ml}$) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, volumer avec de l'eau et bien mélanger.

4.2.3 Dissoudre 0,2 g de chlorhydrate de pararosaniline ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl}$), dont la pureté a été vérifiée pour chaque lot de PRA conformément à l'annexe A, dans 100 ml d'acide chlorhydrique (4.2.1).

4.2.4 Introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution obtenue en 4.2.3 dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 25 ml de solution d'acide phosphorique (4.2.2), bien mélanger et volumer avec de l'eau.

La solution reste stable pendant plusieurs mois si elle est conservée dans le noir.

Si la solution PRA est préparée à partir d'une solution mère de PRA par purification du PRA conformément à l'annexe A, article A.2, pour chaque pourcent de différence entre un degré de pureté de 100 % et le degré de pureté obtenu, 0,2 ml de solution mère de PRA doit être ajouté en supplément avant de volumer avec de l'eau.

4.3 Formaldéhyde, solution à environ 2 g/l.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml d'une solution de formaldéhyde (HCHO), disponible sur le marché à environ 36 % (*m/m*) ou 38 % (*m/m*), dans une fiole jaugée de 1 000 ml, volumer avec de l'eau et bien mélanger.

Préparer cette solution le jour même de son emploi.

4.4 Acide sulfamique, solution à 6 g/l.

Dissoudre 0,6 g d'acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) dans 100 ml d'eau.

La solution reste stable pendant quelques jours si elle est conservée à l'abri de l'air.

4.5 Disulfite de sodium, solution à 0,012 g/l.

4.5.1 Dissoudre 0,3 g de disulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) dans 500 ml d'eau fraîchement distillée qui a été désaérée, par exemple en la faisant bouillir puis en la laissant refroidir à la température ambiante.

La solution n'est pas stable.

La solution contient une masse équivalente de 320 μg à 400 μg de dioxyde de soufre par millilitre. Déterminer, conformément à l'annexe B, la concentration en masse réelle de dioxyde de soufre présent dans la solution.

4.5.2 Immédiatement après la détermination de la concentration en masse réelle de dioxyde de soufre présent dans la solution obtenue en 4.5.1, introduire, à l'aide d'une pipette, 2,0 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Volumer avec la solution absorbante (4.1) et bien mélanger.

La solution est stable pendant 30 jours si elle est conservée à une température d'environ 5 °C, ou stable pendant seulement une journée si elle est conservée à la température ambiante.

4.6 Mélanges de gaz pour étalonnage.

Immédiatement avant utilisation, préparer, conformément à la méthode de perméation prescrite dans l'ISO 6349, le gaz de zéro et les mélanges de gaz à base de dioxyde de soufre et d'air. Ces derniers doivent être disponibles à au moins quatre niveaux de concentration différents de dioxyde de soufre couvrant la gamme de travail désirée.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Équipement d'échantillonnage, tel que prescrit dans l'ISO 4219 et ci-dessous de 5.1.1 à 5.1.5.

5.1.1 Prise d'air (voir ISO 4219), fabriquée en polytétrafluoroéthylène ou en verre borosilicaté traité à l'acide perchlorique, lavé à l'eau distillée, puis séché.

5.1.2 Filtre pour matières particulaires (voir ISO 4219).

Éviter dans toute la mesure du possible l'emploi de filtres pour matières particulaires. Cependant si on en utilise un, son matériau de fabrication doit satisfaire aux conditions prescrites dans l'ISO 4219.

5.1.3 Absorbeur (voir ISO 4219).

L'efficacité d'absorption de la bouteille d'absorption pour le dioxyde de soufre doit être déterminée avant l'emploi et être d'au moins 0,95. Des exemples de bouteilles d'absorption sont donnés à la figure 1.

L'efficacité d'absorption varie en fonction de la géométrie de la bouteille, de la dimension des bulles de gaz et de leur temps de contact avec la solution. Elle peut être déterminée en insérant, sur la ligne d'échantillonnage en série avec la première, une seconde bouteille d'absorption et en rapportant la quantité de dioxyde de soufre trouvée dans la première bouteille à la somme de la quantité de dioxyde de soufre dans les deux bouteilles. Travaillant avec de petits impacteurs dans les conditions prescrites dans l'article 6, l'efficacité d'absorption s'est révélée meilleure que 0,98.

L'emploi de mélanges de dioxyde de soufre et d'air pour l'étalonnage, comme prescrit en 7.1, tient compte automatiquement de l'efficacité d'absorption du système.

5.1.4 Compteur à gaz, ou régulateur de débit d'air (voir ISO 4219).

En variante au compteur à gaz, on peut utiliser un orifice critique dans une boîte à température contrôlée. Dans ce cas, la pompe doit pouvoir atteindre $p_d/p_u \leq 0,5$, où p_d et p_u sont les pressions en aval et en amont de l'aiguille respectivement (voir 5.1.5).

5.1.5 Deux manomètres, précis à 1 kPa, pour le mesurage de la pression lorsqu'on utilise un orifice critique en remplacement du compteur à gaz.

5.2 Spectrophotomètre ou colorimètre, permettant le mesurage de l'absorbance à une longueur d'onde d'environ 550 nm. Si l'on utilise un spectrophotomètre, effectuer le mesurage à une longueur d'onde de 548 nm. Si un colorimètre est utilisé, employer un filtre dont la transmittance est maximale à une longueur d'onde comprise entre 540 nm et 550 nm. Des problèmes de blanc du réactif peuvent apparaître avec des appareils dont la largeur de bande spectrale est supérieure à 20 nm.

5.3 Cuves optiques, paires appariées planes, ayant un parcours optique compris entre 1 cm et 5 cm.

5.4 Bouteilles en polyéthylène, de 100 ml de capacité, pour le transfert des solutions absorbantes exposées au laboratoire.

6 Échantillonnage

Assembler une ligne d'échantillonnage conformément aux exemples présentés à la figure 2 et à toutes les exigences particulières relatives à la masse d'air étudiée.

Transférer 10 ml de la solution absorbante (4.1) dans une bouteille d'absorption (5.1.3) et l'insérer dans le système d'échantillonnage. Choisir une période d'échantillonnage de 30 min ou 60 min et un débit-volume compris entre 0,5 l/min et 1 l/min. Protéger la solution absorbante de la lumière directe pendant l'échantillonnage en couvrant la bouteille d'absorption à l'aide d'une enveloppe appropriée, telle qu'une feuille d'aluminium, pour éviter sa décomposition. Échantillonner entre 5 °C et 30 °C. La durée et le débit d'aspiration peuvent varier en fonction de la concentration de dioxyde de soufre dans l'air.

Les meilleurs résultats sont obtenus si une quantité de 0,25 µg à 2,5 µg (0,1 µl à 0,95 µl à 25 °C et 101,3 kPa) de dioxyde de soufre par millilitre de solution absorbante est retenue.

Après échantillonnage, déterminer le volume d'air prélevé et noter la pression atmosphérique (voir 8.1, note 3). Si l'échantillon doit être conservé avant

l'analyse, le stocker à 5 °C, au maximum pendant 24 h.

Si la solution d'échantillon présente un précipité, ce dernier est probablement dû à la réduction du mercure(II) par un composé soufré. Supprimer le précipité par filtration ou centrifugation avant l'analyse.

7 Mode opératoire

7.1 Étalonnage

7.1.1 Préparation d'une gamme de solutions d'étalonnage

Préparer des mélanges de dioxyde de soufre et d'air conformément à l'ISO 6349.

Afin de préparer la courbe d'étalonnage qui constitue un relevé de l'absorbance en fonction de la concentration de dioxyde de soufre, au moins quatre niveaux de concentration différents dans la gamme prescrite dans l'article 2 sont nécessaires.

Échantillonner pour chaque mélange de gaz dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'échantillon d'air inconnu, en particulier pour avoir la même période d'échantillonnage et le même débit. Traiter les solutions d'échantillon ainsi obtenues comme décrit en 7.3 (voir 4.6).

7.1.2 Solution du terme zéro <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/6767-1990/iso-6767-1990>
Préparer une solution du terme zéro à partir du gaz de zéro (voir 4.6) conformément à 7.1.1.

7.1.3 Traçage de la courbe d'étalonnage

Corriger les valeurs d'absorbance pour tenir compte de l'absorbance de la solution à blanc (7.4). Reporter l'absorbance nette de chaque solution en fonction de la masse, en microgrammes, de dioxyde de soufre présent dans l'échantillon de gaz d'où elle est dérivée. Calculer le facteur d'étalonnage, f (inverse de la pente de la droite), à utiliser dans le calcul des résultats (8.1).

7.2 Préparation de la courbe de vérification de routine

Introduire, à l'aide d'une pipette, les volumes suivants de la solution de disulfite de sodium (4.5.2): 0 ml, 1,0 ml, 2,0 ml, 3,0 ml et 4,0 ml dans une série de fioles jaugées de 25 ml. Ajouter une quantité suffisante de solution absorbante (4.1) dans chacune des fioles de manière à porter le volume à environ 10 ml. Effectuer ensuite l'analyse comme prescrit en 7.3.2.

Porter (en ordonnées) les absorbances de solutions en fonction de la masse, en microgrammes, de

dioxyde de soufre calculée conformément à l'annexe B. On obtient une relation linéaire. L'intersection avec l'axe vertical de la droite reliant au mieux les points est habituellement située à 0,02 unité d'absorbance près de la lecture du blanc (terme zéro), si l'on utilise des cuves de 1 cm. Calculer le facteur d'étalonnage, f' (inverse de la pente de la droite). Ce facteur d'étalonnage peut être employé pour des vérifications de routine; la valeur obtenue en divisant f' par le volume d'air, en mètres cubes, échantillonné pendant la procédure d'étalonnage conformément à 7.1, devra différer de moins de 10 % du facteur d'étalonnage f obtenu à l'aide des mélanges de gaz pour étalonnage.

7.3 Détermination

7.3.1 Laisser reposer l'échantillon (article 6) pendant au moins 20 min après l'échantillonnage afin que l'ozone retenu puisse se décomposer. Transférer ensuite la solution d'échantillon de manière quantitative dans une fiole jaugée de 25 ml, en utilisant environ 5 ml d'eau pour le rinçage.

7.3.2 Ajouter 1 ml de la solution d'acide sulfamique (4.4) dans chacune des fioles et laisser réagir pendant 10 min pour détruire les nitrites des oxydes d'azote. Introduire ensuite dans les fioles, à l'aide de pipettes, successivement 2,0 ml de la solution de formaldéhyde (4.3) et 5 ml du réactif de pararosaniline (4.2.4), volumer avec de l'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie, et conserver à $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. À l'aide du spectrophotomètre ou du colorimètre (5.2), mesurer l'absorbance de la solution d'échantillon et de la solution du terme zéro, entre 30 min et 60 min après l'adjonction des réactifs, par rapport à l'eau distillée dans la cuve de référence tout de suite après le remplissage de la cuve.

Ne pas laisser la solution colorée reposer dans la cuve, car un film de colorant se déposerait alors sur les parois internes.

NOTE 2 Des intervalles de temps fixés entre l'addition de chaque réactif, par exemple 1 min, assurent une meilleure reproductibilité de la formation du composé absorbant.

7.4 Préparation d'un échantillon à blanc

Préparer un blanc en ajoutant 10 ml de solution absorbante non exposée (4.1) dans une fiole jaugée de 25 ml, ajouter les réactifs comme précédemment, traiter la solution comme prescrit en 7.3.2 et lire l'absorbance en fonction de l'eau distillée au moyen de cuves de 1 cm. Comparer cette valeur avec celle enregistrée pour le terme zéro obtenu lors de la préparation de la courbe d'étalonnage (7.1). Des différences supérieures à 10 % entre les deux valeurs indiquent une contamination de l'eau distillée ou des réactifs ou une décomposition de ces der-

niers; auquel cas, de nouveaux réactifs doivent être préparés.

7.5 Interférents

La quantité d'EDTA ajoutée élimine les interférences éventuelles dues aux métaux lourds jusqu'à 30 µg de manganèse(II), 10 µg de chrome(III), 10 µg de cuivre(II) et 22 µg de vanadium(V) dans 10 ml de solution absorbante.

On peut accepter l'utilisation de l'acide sulfamique (4.4) avec la procédure décrite, jusqu'à 50 µg de dioxyde d'azote pour 10 ml de solution absorbante.

Les interférences dues aux oxydes d'azote, à l'ozone et aux composés soufrés réduits (par exemple, sulfure d'hydrogène et mercaptans) sont éliminées ou minimisées. L'acide sulfurique et les sulfates n'interfèrent pas. On ne s'est pas assuré expérimentalement du fait que le trioxyde de soufre n'interfère pas, car ce dernier s'hydrate probablement avec l'acide sulfurique dans la solution absorbante.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

Calculer la concentration en masse du dioxyde de soufre, $\rho(\text{SO}_2)$, exprimée en microgrammes par mètre cube, à l'aide des équations

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{f(A_s - A_b)}{V_1}$$

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{f'(A_s - A_b)}{V_1}$$

où

f et f' sont les facteurs d'étalonnage (voir 7.1 et 7.2, respectivement);

A_s est l'absorbance de la solution d'échantillon;

A_b est l'absorbance du blanc;

V_1 est le volume d'air échantillonné, en mètres cubes.

NOTE 3 Si la concentration de dioxyde de soufre dans les conditions de référence (298 K, 101,3 kPa \approx 10² kPa) est nécessaire, remplacer le volume d'air échantillonné, V_1 , par la valeur correspondante du volume, V_2 , dans les conditions de référence:

$$V_2 = \frac{298 V_1 p}{(273 + t)10^2}$$

où

p est la pression barométrique, en kilopascals;

t est la température, en degrés Celsius, de l'échantillon d'air.

8.2 Caractéristiques de performance

8.2.1 Fidélité et précision

D'après les connaissances acquises, la méthode ne comporte pas d'erreurs ni d'imprécisions.

La précision obtenue en pratique dépendra du soin apporté pour effectuer les divers étalonnages et mesurages.

À titre indicatif, un écart-type relatif de l'ordre de $\pm 10\%$ devrait pouvoir être obtenu pour une concentration mesurée comprise entre 80 µg SO_2/m^3 et 200 µg SO_2/m^3 dans l'air ambiant.

8.2.2 Limite de détection minimale

La limite de détection minimale du dioxyde de soufre dans 10 ml de solution d'échantillon TCM est située entre 0,2 µg et 1,0 µg, basé sur le double de l'écart-type de la solution du terme zéro (7.1.2). Ceci correspond à des concentrations comprises entre 7 µg SO_2/m^3 et 33 µg SO_2/m^3 [0,002 ppm (V/V) à 0,011 ppm (V/V) dans un échantillon d'air de 30 litres (par exemple, 1 h d'échantillonnage à un débit de 0,5 l/min)].

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- identification complète de l'échantillon d'air;
- référence à la présente Norme internationale;
- résultats obtenus;
- toute caractéristique inhabituelle notée lors de la détermination;
- toute opération non prescrite dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou considérée comme facultative.