

DIRECTIVE DU CONSEIL

du 15 juillet 1980

concernant des valeurs limites et des valeurs guides de qualité atmosphérique pour
l'anhydride sulfureux et les particules en suspension

(80/779/CEE)

LE CONSEIL DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne, et notamment ses articles 100 et 235,

vu la proposition de la Commission,

vu l'avis de l'Assemblée ⁽¹⁾,vu l'avis du Comité économique et social ⁽²⁾,

considérant que les programmes d'action des Communautés européennes en matière d'environnement de 1973 ⁽³⁾ et de 1977 ⁽⁴⁾ prévoient une action prioritaire contre l'anhydride sulfureux et les particules en suspension en raison de leur toxicité et de l'état des connaissances concernant leurs effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement ;

considérant qu'une disparité entre les dispositions déjà applicables ou en cours de préparation dans les différents États membres en ce qui concerne l'anhydride sulfureux et les particules en suspension dans l'air peut créer des conditions de concurrence inégales et avoir, de ce fait, une incidence directe sur le fonctionnement du marché commun ; qu'il convient donc de procéder dans ce domaine au rapprochement des législations prévu à l'article 100 du traité ;

considérant qu'une des tâches essentielles de la Communauté économique européenne est de promouvoir un développement harmonieux des activités économiques dans l'ensemble de la Communauté et une expansion continue et équilibrée, missions qui ne peuvent se concevoir sans une lutte contre les pollutions et nuisances ni sans l'amélioration de la qualité de la vie et de la protection de l'environnement ; que les pouvoirs d'action requis à cet effet n'ayant pas été prévus par le traité, il convient de recourir à l'article 235 du traité ;

considérant qu'il convient, en vue de protéger notamment la santé de l'homme, de fixer pour ces deux polluants des valeurs limites à ne pas dépasser sur le territoire des États membres pendant des périodes déterminées et que ces valeurs sont fondées sur les résultats des travaux réalisés dans le cadre de l'Organisation mondiale de la santé, notamment sur les relations de doses à effets établies pour l'anhydride sulfureux et les particules en suspension considérées simultanément ;

considérant que ces valeurs limites risquent, en dépit des mesures prises, de ne pas pouvoir être respectées dans certaines zones et que, dès lors, les États membres doivent pouvoir bénéficier de dérogations limitées dans le temps, à condition de présenter à la Commission des plans d'amélioration progressive de la qualité de l'air dans ces zones ;

considérant qu'il convient également de fixer des valeurs guides destinées à servir à la prévention à long terme en matière de santé et de protection de l'environnement et à servir de points de référence pour l'établissement de régimes spécifiques à l'intérieur de zones que déterminent les États membres ;

considérant que les mesures prises en vertu de cette directive doivent être économiquement réalisables et compatibles avec un développement équilibré ;

considérant qu'il convient d'établir une surveillance appropriée de la qualité atmosphérique et notamment du respect des valeurs limites, les États membres sont tenus de mettre en place des stations de mesure destinées à fournir les données nécessaires à l'application de la directive ;

considérant l'existence dans les États membres de méthodes d'échantillonnage et d'analyse différentes, il convient de permettre, sous certaines conditions, l'utilisation de méthodes d'échantillonnage et de mesure autres que les méthodes de référence prévues par la directive ;

considérant que, du fait que certains États membres utilisent des méthodes d'échantillonnage et d'analyse particulières qu'il n'est pas facile de mettre en corrélation avec les méthodes de référence, il est nécessaire que la directive spécifie des valeurs limites différentes qui sont à respecter lorsque ces méthodes sont utilisées ; qu'il convient que les États membres concernés effectuent également, dans une série de

(1) JO n° C 83 du 4. 4. 1977, p. 44.

(2) JO n° C 204 du 30. 8. 1976, p. 34.

(3) JO n° C 112 du 20. 12. 1973, p. 1.

(4) JO n° C 139 du 13. 6. 1977, p. 1.

stations représentatives, des mesures parallèles utilisant les méthodes de référence outre leurs propres méthodes de mesure ; que la Commission devra présenter de nouvelles propositions, compte tenu de ces mesures parallèles et de la nécessité d'éviter des dispositions discriminatoires ;

considérant que le développement ultérieur de méthodes de référence d'échantillonnage et d'analyse figurant dans la présente directive peut être souhaitable à la lumière du progrès technique et scientifique réalisé en la matière ; qu'il convient, pour faciliter la mise en œuvre des travaux nécessaires à cet effet, de prévoir une procédure instaurant une coopération étroite entre les États membres et la Commission au sein du comité pour l'adaptation au progrès technique et scientifique,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE :

Article premier

La présente directive a pour objet de fixer des valeurs limites (annexe I) et des valeurs guides (annexe II) pour l'anhydride sulfureux et les particules en suspension dans l'atmosphère, ainsi que de fixer leurs conditions d'application dans le but d'améliorer :

- la protection de la santé de l'homme,
- la protection de l'environnement.

Article 2

1. Par « valeurs limites » on entend :

- les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension considérées simultanément conformément au tableau A de l'annexe I

ainsi que

- les concentrations de particules en suspension considérées séparément conformément au tableau B de l'annexe I,

à ne pas dépasser sur l'ensemble du territoire des États membres pendant des périodes déterminées et dans les conditions précisées aux articles suivants, en vue de protéger notamment la santé de l'homme.

2. Par « valeurs guides » on entend les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension figurant à l'annexe II considérées pendant des périodes déterminées et destinées à servir :

- à la prévention, à long terme, en matière de santé et de protection de l'environnement,
- de points de référence pour l'établissement de régimes spécifiques à l'intérieur de zones que déterminent les États membres.

Article 3

1. Les États membres prennent les mesures appropriées pour que, à partir du 1^{er} avril 1983, les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension dans l'atmosphère ne soient pas supérieures aux valeurs limites figurant à l'annexe I, sans préjudice des dispositions ci-après.

2. Dans le cas où un État membre estime que les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension dans l'atmosphère risquent, en dépit des mesures prises, de dépasser au-delà du 1^{er} avril 1983 dans certaines zones, les valeurs limites figurant à l'annexe I, il en informe la Commission avant le 1^{er} octobre 1982.

Il communique simultanément à la Commission des plans visant à améliorer progressivement la qualité de l'air dans ces zones. Ces plans, établis à partir d'informations pertinentes sur la nature, l'origine et l'évolution de la pollution, décrivent en particulier les mesures prises ou à prendre ainsi que les procédures mises ou à mettre en œuvre par l'État membre. Ces mesures et procédures doivent avoir pour effet, à l'intérieur de ces zones, d'amener les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension dans l'atmosphère à des valeurs inférieures ou égales aux valeurs limites figurant à l'annexe I, dans les plus brefs délais et, au plus tard, avant le 1^{er} avril 1993.

Article 4

1. Dans les zones pour lesquelles l'État membre concerné estime qu'il est nécessaire de limiter ou de prévenir un accroissement prévisible de la pollution par l'anhydride sulfureux et les particules en suspension à la suite de développements notamment urbains ou industriels l'État membre fixe, en prenant comme point de référence les valeurs guides figurant à l'annexe II, des valeurs qui devront être inférieures aux valeurs limites de l'annexe I.

2. Dans les zones de son territoire dont il estime qu'elles doivent faire l'objet d'une protection particulière de leur environnement, l'État membre concerné fixe des valeurs qui sont généralement inférieures aux valeurs guides de l'annexe II.

3. Les États membres informent la Commission des valeurs, des délais et des échéanciers qu'ils ont fixés pour les zones visées aux paragraphes 1 et 2 ainsi que des éventuelles mesures appropriées qu'ils ont prises.

Article 5

Outre les dispositions visées à l'article 3 paragraphe 1 et à l'article 4 paragraphe 1, les États membres, dans un souci de prendre des précautions supplémentaires pour assurer la protection de la santé et de l'environnement, s'efforceront d'approcher les valeurs guides de l'annexe II là où les concentrations mesurées sont plus élevées que ces valeurs.

Article 6

Les États membres mettent en place des stations de mesure destinées à fournir les données nécessaires à l'application de la présente directive, et notamment dans les zones où les valeurs limites visées à l'article 3 paragraphe 1 sont susceptibles d'être approchées ou dépassées ainsi que dans les zones visées à l'article 3 paragraphe 2 ; les stations doivent être localisées dans les sites où la pollution est présumée la plus forte et où les concentrations mesurées sont représentatives des conditions locales.

Article 7

1. À partir de l'entrée en vigueur de la présente directive, les États membres informent la Commission, au plus tard six mois après la fin (fixée au 31 mars) de la période annuelle de référence, des cas où les valeurs limites reprises à l'annexe I ont été dépassées et des concentrations relevées.

2. Ils communiquent également à la Commission, au plus tard un an après la fin de la période annuelle de référence, les raisons de ces dépassements ainsi que les mesures qu'ils ont prises pour en éviter le renouvellement.

3. En outre, les États membres communiquent à la Commission, à la demande de celle-ci, des informations concernant les concentrations d'anhydride sulfureux et de particules en suspension dans les zones qu'ils auraient désignées en vertu de l'article 4 paragraphes 1 et 2.

Article 8

La Commission publie annuellement un rapport de synthèse sur l'application de la présente directive.

Article 9

L'application des mesures prises en vertu de la présente directive ne doit pas avoir pour effet de conduire à une détérioration sensible de la qualité de l'air là où le niveau de pollution par l'anhydride sulfureux et les particules en suspension, constaté au moment de la mise en application de la présente directive, est faible par rapport aux valeurs limites reprises à l'annexe I.

Article 10

1. Aux fins de l'application de la présente directive, les États membres utilisent soit les méthodes de référence d'échantillonnage et d'analyse mentionnées à l'annexe III, soit toute autre méthode d'échantillonnage et d'analyse pour laquelle ils démontrent à la Commission à intervalles réguliers :

— soit qu'elle assure une corrélation satisfaisante des résultats avec ceux obtenus par la méthode de référence,

— soit que des mesures effectuées en parallèle avec la méthode de référence dans une série de stations représentatives, choisies conformément aux conditions prévues à l'article 6, montrent un rapport raisonnablement stable entre les résultats obtenus en utilisant cette méthode et les résultats obtenus en utilisant la méthode de référence.

2. Sans préjudice des dispositions de la présente directive, un État membre peut également utiliser, en attendant la décision du Conseil sur les propositions de la Commission visées au paragraphe 4, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse définies à l'annexe IV ainsi que les valeurs liées à ces méthodes et définies également à l'annexe IV en lieu et place des valeurs limites définies à l'annexe I.

3. L'État membre qui décide de faire usage des dispositions du paragraphe 2 doit toutefois effectuer des mesures en parallèle dans une série de stations de mesure représentatives, choisies conformément aux conditions prévues à l'article 6, afin de vérifier la rigueur correspondante des valeurs limites définies à l'annexe IV et à l'annexe I. Les résultats de ces mesures parallèles, y compris en particulier les cas dans lesquels les valeurs limites définies à l'annexe I ont été dépassées ainsi que les concentrations relevées sont transmis régulièrement à la Commission au moins deux fois par an, pour être insérés dans le rapport annuel prévu à l'article 8.

4. La Commission, à l'issue d'une période de cinq ans, mais dans la sixième année suivant l'expiration du délai de vingt-quatre mois visé à l'article 15 paragraphe 1, soumet au Conseil un rapport sur les résultats des mesures parallèles effectuées en vertu du paragraphe 3 et, compte tenu notamment de ces résultats et de la nécessité d'éviter des dispositions discriminatoires, elle soumet des propositions relatives au paragraphe 2 et à l'annexe IV. La Commission indiquera dans son rapport prévu à l'article 8, si elle a constaté des dépassements significatifs et répétés des valeurs limites de l'annexe I.

5. La Commission effectue, à des endroits sélectionnés dans les États membres et en collaboration avec ces derniers, des études sur l'échantillonnage et l'analyse, d'une part de l'anhydride sulfureux et d'autre part des fumées noires et des particules en suspension. Ces études sont notamment destinées à favoriser l'harmonisation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse de ces polluants.

Article 11

1. Lorsque les États membres fixent dans les régions frontalières des valeurs pour les concentrations en anhydride sulfureux et en particules en suspension dans l'atmosphère, conformément à l'article 4 paragraphes 1 et 2, ils se consultent au préalable. La Commission peut assister à ces consultations.

2. Lorsque les valeurs limites reprises à l'annexe I ou les valeurs visées à l'article 4 paragraphes 1 et 2, pour

autant que ces dernières valeurs aient fait l'objet de consultations conformément au paragraphe 1, sont dépassées ou risquent d'être dépassées à la suite d'une pollution sensible qui a pour origine ou peut avoir pour origine un autre État membre, les États membres concernés se consultent en vue de remédier à la situation. La Commission peut assister à ces consultations.

Article 12

La procédure des articles 13 et 14 visant à adapter la présente directive au progrès technique, se rapporte au développement ultérieur de méthodes de référence d'échantillonnage et d'analyse visées à l'annexe III. Cette adaptation ne doit pas avoir pour effet de modifier directement ou indirectement les valeurs effectives de concentration figurant aux annexes I et II.

Article 13

1. Il est institué, aux fins de l'article 12, un comité pour l'adaptation au progrès scientifique et technique de la présente directive, ci-après dénommé « comité » qui est composé des représentants des États membres et présidé par un représentant de la Commission.

2. Le comité établit son règlement intérieur.

Article 14

1. Dans le cas où il est fait référence à la procédure définie au présent article, le comité est saisi par son président, soit à l'initiative de celui-ci, soit à la demande du représentant d'un État membre.

2. Le représentant de la Commission soumet au comité un projet de mesures à prendre. Le comité émet son avis sur ce projet dans un délai que le président peut fixer en fonction de l'urgence de la question en cause. Il se prononce à la majorité de 41 voix, les voix des États membres étant affectées de la pondération prévue à

l'article 148 paragraphe 2 du traité. Le président ne prend pas part au vote.

3. La Commission arrête les mesures envisagées lorsqu'elles sont conformes à l'avis du comité.

Lorsque les mesures envisagées ne sont pas conformes à l'avis du comité ou en l'absence d'avis, la Commission soumet sans tarder au Conseil une proposition relative aux mesures à prendre. Le Conseil statue à la majorité qualifiée.

Si à l'expiration d'un délai de trois mois à compter de la saisine du Conseil, celui-ci n'a pas statué les mesures proposées sont arrêtées par la Commission.

Article 15

1. Les États membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer à la présente directive dans un délai de vingt-quatre mois à compter de sa notification et en informent immédiatement la Commission.

2. Les États membres veillent à communiquer à la Commission les textes des dispositions de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 16

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 15 juillet 1980.

Par le Conseil

Le président

J. SANTER

ANNEXE I

VALEURS LIMITES POUR L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET LES PARTICULES EN SUSPENSION

Mesurées par la méthode des fumées noires

TABLEAU A

Valeurs limites pour l'anhydride sulfureux exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et valeurs associées pour les particules en suspension [mesurées par la méthode des fumées noires ⁽¹⁾] exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Période considérée	Valeur limite pour l'anhydride sulfureux	Valeur associée pour les particules en suspension
Année	80 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)	> 40 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
	120 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)	\leq 40 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
Hiver (1 ^{er} octobre - 31 mars)	130 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'hiver)	> 60 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'hiver)
	180 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'hiver)	\leq 60 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'hiver)
Année (composée d'unités de périodes de mesures de 24 heures)	250 ⁽²⁾ (percentile 98 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)	> 150 (percentile 98 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
	350 ⁽²⁾ (percentile 98 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)	\leq 150 (percentile 98 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)

⁽¹⁾ Les résultats des mesures de fumées noires effectuées selon la méthode « OCDE » ont été convertis en unités gravimétriques, ainsi que le décrit l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) (voir annexe III).

⁽²⁾ Les États membres doivent prendre toutes mesures appropriées afin que cette valeur ne soit pas dépassée pendant plus de trois jours consécutifs. De plus les États membres doivent s'efforcer de prévenir et de réduire de tels dépassements de cette valeur.

TABLEAU B

Valeurs limites pour les particules en suspension [mesurées par la méthode des fumées noires ⁽¹⁾]
exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Période considérée	Valeur limite pour les particules en suspension
Année	80 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
Hiver (1 ^{er} octobre - 31 mars)	130 (médiane des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'hiver)
Année (composée d'unités de périodes de mesures de 24 heures) :	250 ⁽²⁾ (percentile 98 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)

⁽¹⁾ Les résultats des mesures de fumées noires effectuées selon la méthode « OCDE » ont été convertis en unités gravimétriques, ainsi que le décrit l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) (voir annexe III).

⁽²⁾ Les États membres doivent prendre toutes mesures appropriées afin que cette valeur ne soit pas dépassée pendant plus de trois jours consécutifs. De plus, les États membres doivent s'efforcer de prévenir et de réduire de tels dépassements de cette valeur.

ANNEXE II

VALEURS GUIDES POUR L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET LES PARTICULES EN SUSPENSION
(mesurées par la méthode des fumées noires)

TABLEAU A

Valeurs guides pour l'anhydride sulfureux exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Période considérée	Valeur guide pour l'anhydride sulfureux
Année	40 à 60 (moyenne arithmétique des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
24 heures	100 à 150 (valeur moyenne quotidienne)

TABLEAU B

Valeurs guides pour les particules en suspension [mesurées par la méthode des fumées noires⁽¹⁾],
exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Période considérée	Valeur guide pour les particules en suspension
Année	40 à 60 (moyenne arithmétique des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
24 heures	100 à 150 (valeur moyenne quotidienne)

⁽¹⁾ Les résultats des mesures de fumées noires effectuées selon la méthode « OCDE » ont été convertis en unités gravimétriques, ainsi que le décrit l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) (voir annexe III).

ANNEXE III

MÉTHODES DE RÉFÉRENCE D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE À EMPLOYER DANS LE CADRE DE LA PRÉSENTE DIRECTIVE

A. ANHYDRIDE SULFUREUX

Pour la détermination de l'anhydride sulfureux, la méthode de référence d'échantillonnage utilise l'appareillage décrit dans la norme internationale ISO-4219, première édition 1979/09/15. La durée d'échantillonnage est normalement de 24 h.

La méthode de référence pour l'analyse est celle décrite en détail à l'annexe V ; elle se fonde sur le projet de norme internationale ISO DP-6767, révision février 1979 : « Qualité de l'air — détermination de la concentration en masse du dioxyde de soufre dans l'air ambiant — méthode au tetrachloromercurate (TCM)/pararosaniline ». Cette méthode d'analyse est basée sur le principe de la réaction colorimétrique à la pararosaniline.

B. PARTICULES EN SUSPENSION

Pour la détermination des fumées noires et leur conversion en unités gravimétriques, la méthode standardisée par le groupe de travail de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) sur les méthodes de mesure de la pollution de l'air et les techniques d'enquête (1964) est considérée comme méthode de référence.

Pour les méthodes standardisées respectivement par l'ISO et l'OCDE reprises ci-avant les versions linguistiques publiées par ces organismes ainsi que les autres versions que la Commission certifiera conformes à celles-ci font foi.

ANNEXE IV

**VALEURS LIMITES POUR L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET LES PARTICULES EN SUSPENSION
APPLICABLES DANS LE CADRE DE L'ARTICLE 10 PARAGRAPHE 2
(MESURÉES PAR UNE MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE)**

TABLEAU A

Valeurs limites pour l'anhydride sulfureux exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Période considérée	Valeur limite pour l'anhydride sulfureux
Année	140 (moyenne arithmétique des valeurs de 30 minutes relevées pendant l'année)
Année (composée d'unités de périodes de mesures de 30 minutes)	400 (percentile 95 de toutes les valeurs de 30 minutes relevées pendant l'année)

TABLEAU B

Valeurs limites pour les particules en suspension (mesurées par la méthode gravimétrique décrite sous ii) exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Période considérée	Valeur limite pour les particules en suspension
Année	150 (moyenne arithmétique des valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)
Année (composée d'unités de périodes de mesures de 24 heures)	300 (percentile 95 de toutes les valeurs moyennes quotidiennes relevées pendant l'année)

Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse applicables dans le cadre de l'article 10 paragraphe 2 sont :

i) Pour l'anhydride sulfureux

— la méthode d'échantillonnage

Des stations de mesure permettant la prise d'échantillons « au hasard » sont utilisées dans un réseau de points de mesure du type de celui représenté à la figure 1. À chaque point du réseau sont effectués au moins 13 échantillons par an, entre 8 et 16 h les jours ouvrables. Les différents échantillons sont faits par périodes d'une demi-heure mesurées en continu, et réparties régulièrement sur toute l'année, par exemple de la façon suivante :

Le premier jour les échantillonnages s'effectuent aux points de mesure désignés dans la figure 1 par « a », le deuxième jour aux points désignés par « b », le troisième jour aux points désignés par « c » et le quatrième jour aux points désignés par « d ». Ces échantillonnages sont répétés à chaque point de mesure à intervalles de quatre semaines pour d'autres périodes d'une demi-heure choisies « au hasard ».

- période d'évaluation : 1 an,
- nombre de points de mesure : 16 dans un réseau,
- durée d'échantillonnage : une demi-heure en continu, entre 8 h et 16 h les jours ouvrables,
- nombre de mesures par point : au moins 13,
- nombre total de mesures : au moins 208.

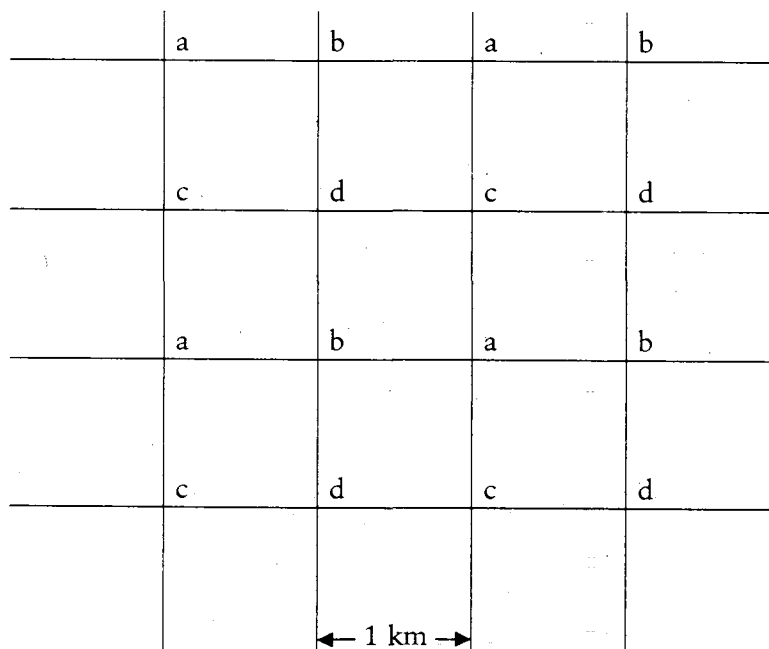


Figure 1

Schéma d'échantillonnages

— la méthode d'analyse

La méthode de référence de l'annexe III. La procédure de l'article 10 paragraphe 1 est applicable.

ii) Pour les particules en suspension

— la méthode d'échantillonnage

1. Les particules en suspension sont recueillies sur un filtre soit à membrane soit en fibres de verre.
2. Le dispositif d'échantillonnage consiste en :
 - un filtre,
 - un support de filtre,
 - une pompe,
 - un compteur à gaz volumétrique.
3. Le dispositif d'échantillonnage ne comporte aucun système de fractionnement des particules.
4. La durée d'un échantillonnage est de 24 h.
5. Le filtre est protégé contre le dépôt direct des particules par sédimentation et contre l'influence directe des conditions atmosphériques.
6. Les filtres utilisés ont une efficacité supérieure à 99 % pour les particules ayant un diamètre aérodynamique de 0,3 μm .
7. La vitesse de l'air à la surface du filtre est comprise entre 33 et 55 centimètres par seconde. La diminution de la vitesse pendant la durée d'un échantillonnage ne doit pas dépasser 5 % si on utilise des filtres en fibres de verre ou 25 % si on utilise des filtres à membrane.
8. Le nombre d'échantillonnages effectué pendant l'année est d'au moins 100 répartis uniformément sur cette période.

— la méthode d'analyse

- a) L'analyse est faite par pesée.
- b)
 1. Les filtres à membrane sont conditionnés, avant et après l'échantillonnage, par maintien à température constante entre 90 et 100 °C pendant 2 h puis déposés dans un dessiccateur également pendant 2 h avant pesée.
 2. Les filtres en fibres de verre sont conditionnés, avant et après l'échantillonnage, par maintien pendant une période de 24 h dans une atmosphère à 20 °C et 50 % d'humidité relative avant pesée.

ANNEXE V

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE POUR L'ANALYSE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

Qualité de l'air — Détermination de la concentration en masse de dioxyde de soufre dans l'air ambiant — Méthode au tétrachloromercurate (TCM) et à la pararosaniline

1. OBJET

Le présent projet de norme internationale définit une méthode spectrophotométrique pour la détermination de la concentration en masse de dioxyde de soufre dans l'air ambiant. Cette norme comprend une méthode d'échantillonnage et une méthode d'analyse.

2. CHAMP D'APPLICATION

La méthode décrite ci-après permet de déterminer des concentrations de dioxyde de soufre dans l'air comprises entre 7 et 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Remarque

Si l'on a affaire à des concentrations supérieures, on peut utiliser des aliquotes de la solution d'échantillon ou des échantillons d'air plus petits que ceux qui sont spécifiés dans la présente norme. Dans ce cas, l'efficacité d'absorption du système doit être déterminée pour les volumes et concentrations étudiés.

Les interférences dues aux métaux lourds, aux oxydes d'azote, à l'ozone et aux composés soufrés réduits (par exemple acide sulfhydrique et mercaptans) sont éliminées ou minimisées. L'acide sulfurique et les sulfates n'interfèrent pas. Aucune interférence due au trioxyde de soufre n'a été expérimentalement constatée ; il est probable que cette substance s'hydrate en acide sulfurique dans la solution absorbante.

3. PRINCIPE

Un échantillon mesuré d'air est prélevé à travers une solution de tétrachloromercurate de sodium (TMC) et le dioxyde de soufre présent dans l'air est absorbé par formation d'un complexe dichlorosulfitomercurate.

La solution d'échantillon est traitée avec une solution d'acide sulfamique afin de détruire l'anion nitrite formé par les oxydes d'azote présents dans l'air. Elle est ensuite traitée avec des solutions de formaldéhyde et de chlorhydrate de pararosaniline contenant de l'acide phosphorique, de façon à obtenir un pH $1,6 \pm 0,1$.

La pararosaniline, le formaldéhyde et l'anion bisulfite réagissent pour former l'acide pararosaniline méthylsulfonique, d'une coloration intense, lequel se comporte comme un indicateur bicolore ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ à pH $1,6 \pm 0,1$).

La concentration de dioxyde de soufre est relevée sur une courbe d'étalonnage préparée sur la base des mélanges gazeux appropriés (point 6.3.1). Selon le type d'équipement disponible dans le laboratoire, il peut parfois être opportun, à des fins de contrôle, de remplacer les mélanges gazeux d'étalonnage par des solutions de bisulfite de sodium de concentration connue. Néanmoins, cette procédure ne devrait être utilisée qu'après étalonnage approprié avec un dispositif à imprégnation.

4. RÉACTIFS

4.1. Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

Sauf indication contraire, l'eau utilisée est de l'eau distillée. Elle doit être exempte d'oxydants et, de préférence, avoir subi une bidistillation dans un appareillage tout en verre.

4.2. Solution absorbante : 0,04 mole/l de tétrachloromercurate de sodium (TCM).

Dissoudre dans de l'eau 10,9 g de chlorure de mercure II, 4,7 g de chlorure de sodium et 0,07 g de sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) et diluer à un l.

La solution est stable pour plusieurs mois et doit être éliminée si un précipité apparaît.

Remarques

1. La quantité d'EDTA ajoutée élimine les interférences possibles dues aux métaux lourds jusqu'à 60 µg de fer III, 10 µg de manganèse II, 10 µg de chrome III, 10 µg de cuivre II et 22 µg de vanadium V dans 10 ml de la solution absorbante.
2. La solution est fortement toxique et doit être manipulée comme telle. Une méthode de récupération du mercure après l'analyse figure à l'annexe C. Si de la solution absorbante est renversée sur la peau, elle doit être immédiatement lavée avec de l'eau.

4.3. **Acide chlorhydrique, 1 mole/l**

Diluer à un litre 86 ml d'acide chlorhydrique concentré HCl ($\rho = 1,19$ g/ml).

4.4. **Solution mère de chlorhydrate de pararosaniline, 0,2 %**

Dissoudre 0,2 g de chlorhydrate de pararosaniline $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$ dans 100 ml d'acide chlorhydrique (point 4.3).

Remarque

Le chlorhydrate de pararosaniline utilisé dans la préparation de la solution mère doit avoir une pureté supérieure à 95 % (voir annexe D) et un maximum d'absorption à 540 nm la solution tampon d'acide acétique/acétate de sodium (0,1 mole/l). De plus, l'absorbance de l'essai à blanc ne doit pas être supérieure à 0,10 lorsqu'il est préparé comme indiqué au point 6.2.

Les réactifs qui ne satisfont pas à ces exigences doivent être éliminés ou purifiés. Cette purification peut se faire par cristallisation ou par extraction (voir annexe D).

4.5. **Acide phosphorique, 3 moles/l**

Diluer à un litre dans de l'eau 205 ml d'acide phosphorique concentré H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml).

4.6. **Réactif à la pararosaniline**

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire à l'aide d'une pipette 20 ml de la solution mère de chlorhydrate de pararosaniline (point 4.4) et 25 ml d'acide phosphorique (point 4.5) et porter à la marque avec de l'eau.

Ce réactif est stable pendant plusieurs mois s'il est conservé à l'abri de la lumière.

4.7. **Formaldéhyde, solution d'essai**

Dans une fiole jaugée d'un litre, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution de formaldéhyde HCHO à 40 % et porter à la marque avec de l'eau. À préparer quotidiennement.

4.8. **Acide sulfamique solution d'essai à 0,6 %**

Dissoudre 0,6 g d'acide sulfamique NH_2SO_3H dans 100 ml d'eau. Cette solution est stable pendant quelques jours si elle est protégée de l'air.

4.9. **Solution mère de bisulfite de sodium**

Dissoudre 0,3 g de métabisulfite de sodium $Na_2S_2O_5$ dans 500 ml d'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie (de préférence de l'eau bidistillée désaérée). La solution contient de 320 à 400 µg d'équivalent dioxyde de soufre par millilitre. On détermine la concentration réelle en ajoutant un excès d'iode à une aliquote de la solution et en titrant avec une solution étalonnée de thiosulfate de sodium (voir annexe B).

La solution est instable.

4.10. **Solution standard de bisulfite de sodium**

Aussitôt après l'étalonnage de la solution mère de bisulfite de sodium (point 4.9), introduire à l'aide d'une pipette, dans une fiole jaugée de 100 ml, 2,0 ml de la solution et porter à la marque avec la solution de tétrachloromercurate de sodium (point 4.2).

Cette solution est stable pendant 30 jours si elle est conservée à 5 °C. Conservée à la température ambiante, elle n'est stable que pendant un seul jour.

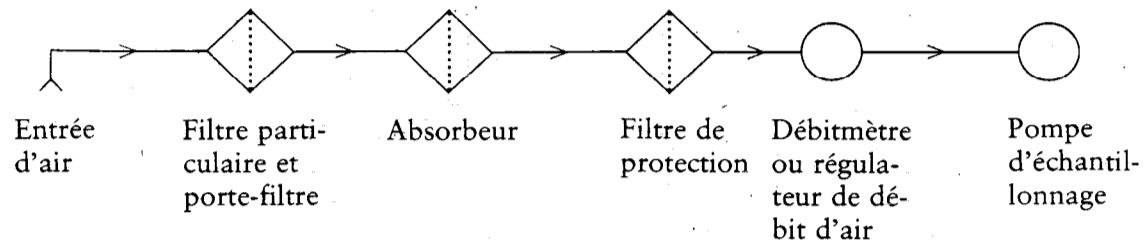
5. APPAREILLAGE

5.1. Appareillage d'échantillonnage

L'appareillage à utiliser pour l'échantillonnage est défini dans ISO/DIS/4219, qualité de l'air — détermination des composés gazeux dans l'air ambiant — appareillage d'échantillonnage (Figure 1).

Figure 1

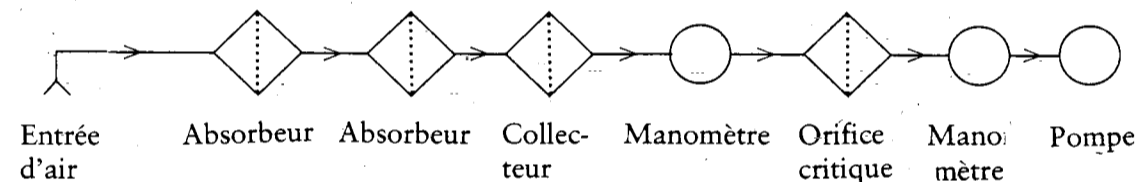
Schéma d'un dispositif d'échantillonnage



À la place du débitmètre, on peut utiliser une aiguille hypodermique comme orifice critique dans une boîte thermorégulée. Dans ce cas, la pompe doit pouvoir atteindre $p_d/p_u \leq 0,5$, p_d et p_u étant respectivement les pressions en aval et en amont de l'aiguille (point 5.5).

Le schéma de ce dispositif apparaît à la figure 2.

Figure 2



5.2. Absorbeur

Les absorbeurs devraient avoir une efficacité d'absorption d'au moins 95 % pour le dioxyde de soufre. Des exemples d'absorbeurs appropriés figurent à l'annexe A.

L'efficacité d'absorption varie avec la forme du flacon, la dimension des bulles de gaz et leur temps de contact avec la solution. Il est possible de la déterminer en insérant dans le dispositif un second absorbeur monté en série avec le premier et en faisant le rapport entre la quantité de dioxyde de soufre trouvée dans le premier absorbeur et la somme des quantités de dioxyde de soufre dans les deux absorbeurs. Lorsque l'on utilise des petits impingeurs dans les conditions décrites au point 6.1, l'efficacité d'absorption est supérieure à 98 %.

L'utilisation de mélanges de dioxyde de soufre et d'air pour l'étalonnage, comme décrit au point 6.3.1, donne automatiquement l'efficacité d'absorption du système.

5.3. Absorbeur d'acide sulfhydrique

Tube de verre rempli de laine de quartz imprégnée d'une solution contenant 0,5 % de sulfate d'argent Ag_2SO_4 et 2,5 % d'hydrogène-sulfate de potassium $KHSO_4$. On réalise l'imprégnation en faisant passer la solution deux fois à travers le tube, puis en séchant la laine de quartz par chauffage dans un courant d'azote.

5.4. Bouteilles pour échantillons

Bouteilles en polyéthylène d'une capacité de 100 ml pour transporter au laboratoire les solutions d'absorption exposées.

5.5. Manomètres

Deux manomètres précis jusqu'à 1 000 Pa pour mesurer les pressions lorsqu'on utilise un orifice critique au lieu d'un débitmètre.

5.6. Spectrophotomètre ou colorimètre

Spectrophotomètre ou colorimètre approprié pour mesurer l'absorbance à 550 nm environ. Avec un spectrophotomètre, il convient d'utiliser une longueur d'onde de 548 nm. Avec un colorimètre, le filtre devrait avoir sa transmission maximale à 550 nm environ. Des problèmes peuvent survenir pour l'essai à blanc avec des appareils ayant une bande passante d'une largeur supérieure à 20 nm.

Lors de la mesure de l'absorbance, utiliser la même cuve optique pour les échantillons et pour les solutions standard. Si l'on utilise plusieurs cuves, celles-ci doivent être spectrophotométriquement assorties.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Échantillonnage

Transvaser 10 ml de la solution de TCM (point 4.2) dans un absorbeur et insérer celui-ci dans le dispositif d'échantillonnage (figure 1). Durant l'échantillonnage, protéger la solution absorbante de la lumière du soleil en couvrant l'absorbeur avec une enveloppe appropriée, telle qu'une feuille d'aluminium, afin d'éviter la décomposition. La durée et le débit d'aspiration dépendent de la concentration de dioxyde de soufre dans l'air.

Avec de petits impingers, le débit devrait être de 0,5 à 1 litre par minute. La quantité minimale d'air aspirée devrait être de 25 l.

Pour obtenir les meilleurs résultats, le débit et la durée d'échantillonnage devraient être choisis pour atteindre une absorption de 0,5-3,0 µg (0,2-1,2 µl à 25 °C et 101, 325 kPa) de dioxyde de soufre par ml de solution absorbante.

Si on a lieu de croire que l'air contient de l'acide sulfhydrique, celui-ci doit être éliminé par un absorbeur adéquat (point 5.3). Insérer cet absorbeur entre le filtre particulaire et l'autre absorbeur.

Après l'échantillonnage, déterminer le volume d'air échantillonné et noter la température et la pression atmosphériques (point 7.1, remarque). Si l'échantillon doit être conservé plus de 24 h avant d'être analysé, il doit l'être à 5 °C.

Remarque

Si la solution d'échantillon présente un précipité, c'est probablement dû à la réaction de Hg II avec un composé soufré réduit. Éliminer le précipité par filtration ou centrifugation avant l'analyse.

6.2. Analyse

Les échantillons doivent reposer pendant au moins 20 mn après l'échantillonnage pour permettre à l'ozone piégé de se décomposer. Transférer alors quantitativement la solution d'échantillon dans une fiole jaugée de 25 ml en utilisant pour le rinçage 5 ml d'eau environ.

Préparer un essai à blanc en déposant 10 ml de la solution absorbante non exposée (point 4.2) dans une fiole jaugée de 25 ml, ajouter les réactifs comme décrit ci-après, et lire l'absorbance par rapport à l'eau distillée en utilisant des cuves de 10 mm. Comparer cette valeur avec la valeur enregistrée pour l'essai à blanc obtenu lors de la préparation de la courbe d'étalonnage. Une différence de plus de 10 % entre ces deux valeurs indique une contamination de l'eau distillée ou des réactifs ou encore une décomposition de ces derniers, auquel cas des réactifs frais doivent être préparés.

Ajouter 1 ml de la solution d'acide sulfamique (point 4.8) dans chaque fiole et laisser réagir pendant 10 mn pour détruire le nitrite des oxydes d'azote. Puis, au moyen de pipettes, prélever avec précision 2 ml de la solution de formaldéhyde (point 4.7) et 5 ml du réactif à la pararosaniline (point 4.6) et les introduire dans les fioles. Porter à la marque avec de l'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie et conserver dans un thermostat à 20 °C. Après 30 à 60 mn, mesurer l'absorbance de l'échantillon et de l'essai à blanc avec de l'eau distillée dans la cuve de référence.

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

Remarque

Si l'on ajoute les différents réactifs à intervalles réguliers, par exemple de minute en minute, on obtient une meilleure reproductibilité du développement des couleurs.

Les solutions d'une absorbance supérieure à celle de la plus haute concentration utilisée pour l'étalonnage peuvent être diluées jusqu'à six fois avec l'essai à blanc, de façon à obtenir une

lecture en pleine échelle. Toutefois, cette lecture n'a une valeur indicative que dans les limites d'environ 10 % de la valeur d'absorbance véritable.

6.3. Étalonnage

6.3.1. Étalonnage avec un mélange de dioxyde de soufre et d'air

Les mélanges de dioxyde de soufre et d'air sont préparés conformément à la norme ISO/DIS/6349.

Pour préparer la courbe d'étalonnage, qui met en rapport l'absorbance et la concentration de dioxyde de soufre, il est indispensable d'avoir au moins quatre concentrations différentes de dioxyde de soufre dans la fourchette indiquée au point 2.

Les procédures d'échantillonnage et d'analyse décrites respectivement aux points 6.1 et 6.2 sont appliquées à chacun des mélanges gazeux. Les valeurs d'absorbance sont mises en rapport avec les concentrations de dioxyde de soufre, ce qui permet d'établir une courbe d'étalonnage.

6.3.2. Étalonnage avec la solution de bisulfite de sodium

À l'aide d'une pipette graduée, prélever successivement 0-1, 0-2, 0-3, 0-5 ml de la solution standard de bisulfite de sodium (point 4.10) et introduire ces quantités dans une série de fioles jaugées de 25 ml. Ajouter dans chaque fiole une quantité de solution de tétrachloromercurate de sodium (point 4.2) suffisante pour porter le volume à 10 ml environ. Ajouter les réactifs comme indiqué au point 6.2. Mesurer les absorbances avec de l'eau distillée dans la cuve de référence. Pour une plus grande précision, il est nécessaire d'utiliser un bain à température constante. La température de l'étalonnage ne doit pas différer de la température d'analyse de plus ± 1 °C.

Porter en ordonnée les absorbances de solutions par rapport aux microgrammes de dioxyde de soufre calculés comme indiqué à l'annexe B. On obtient une relation linéaire. L'intersection avec l'axe vertical de la droite reliant au mieux les points est généralement dans les limites de 0,02 unité d'absorbance de la lecture pour l'essai à blanc (standard zéro) si l'on utilise des cuves de 10 mm. Évaluer le facteur d'étalonnage (inverse de la pente de la droite). Ce facteur d'étalonnage peut être utilisé pour calculer les résultats, pour autant qu'il n'y ait pas de changement notable de la température ni du pH. Il est recommandé de prendre au moins un échantillon de contrôle par série de déterminations, afin de garantir la fiabilité de ce facteur.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1. Calcul

Calculer la concentration en masse de dioxyde de soufre au moyen de la formule suivante :

$$SO_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

dans laquelle :

SO_2 = concentration en masse de dioxyde de soufre, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

f = facteur d'étalonnage (point 6.3.2),

a_s = absorbance de la solution d'échantillon,

a_b = absorbance de l'essai à blanc,

V = volume d'air échantillonné, en m^3 .

Remarque

Si l'on veut obtenir la concentration en masse de dioxyde de soufre aux conditions de référence (25 °C, 1 bar), il convient de remplacer le volume d'air échantillonné V par la valeur correspondante du volume aux conditions de référence V_R :

$$V_R = \frac{298 V p}{273 + T}$$

dans laquelle :

p = pression barométrique, en bars,

T = température de l'échantillon d'air, en °C.

7.2. Limite de détection

La limite de détection du dioxyde de soufre dans 10 ml de solution d'échantillonnage de TCM est comprise entre 0,2 et 1,0 μg (basée sur deux fois l'écart type). Cela correspond à des concentrations en masse de dioxyde de soufre de 7 à 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002—0,011 ppm) dans un échantillon d'air de 30 l (par exemple 1 h d'échantillonnage à 0,5 l/mn).

7.3. Justesse et précision

La justesse et la précision de la méthode n'ont pas encore été calculées avec certitude pour une variété de concentrations de dioxyde de soufre, et son efficacité absolue n'est pas encore connue pour la large gamme des systèmes d'échantillonnage et de contrôle possibles.

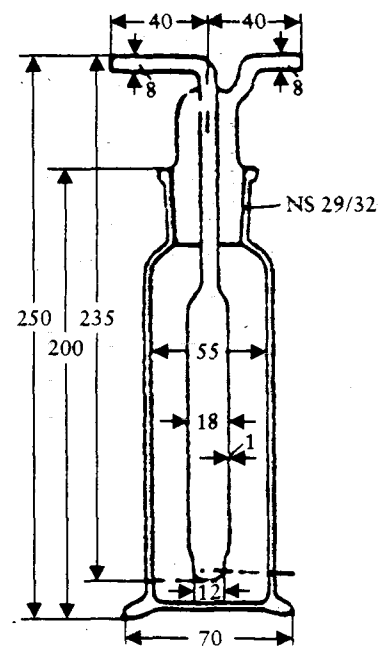
Pour ce qui est de la reproductibilité, il a été établi que pour une méthode au TCM comparable, l'écart type relatif était de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à une concentration de 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁽¹⁾.

8. Bibliographie

⁽¹⁾ H. C. McKee, R. E. Childers, O. Saenz : Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contrat CPA 70 - 40, SwRI Project 21 - 2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., Sept. 1971.

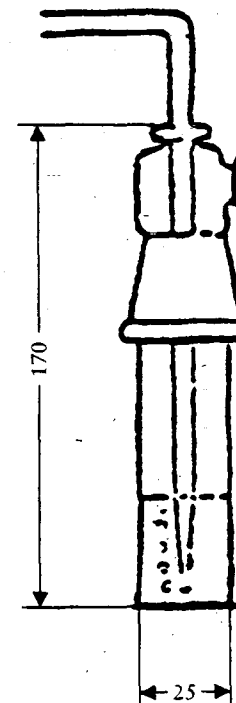
ANNEXE A

MODELES D'ABSORBEURS



Fiolle de Muenke

75 ml
4 trous, 1 dans le fond,
 \varnothing 1,5 chacun



Petit impinger

ANNEXE B

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION MÈRE DE BISULFITE DE SODIUM (point 4.9)

B.1. Réactifs

B.1.1. *Solution mère d'iode, 0,05 mole/l*

Peser 12,7 g d'iode I₂, dans un bécher de 250 ml, ajouter 40 g d'iodure de potassium KI et 25 ml d'eau. Agiter jusqu'à dissolution complète et transférer quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 l. Porter à la marque avec de l'eau.

B.1.2. *Solution d'essai d'iode, 0,005 mole/l environ*

Diluer 50 ml de la solution mère d'iode (point B 1.1) dans 500 ml d'eau.

B.1.3. *Solution d'amidon 0,2 %*

Triturer 0,4 g d'amidon soluble et 0,002 g d'iodure de mercure II Hg I₂ (stabilisant) avec un peu d'eau et ajouter doucement la pâte à 200 ml d'eau bouillante. Poursuivre l'ébullition jusqu'à ce que la solution devienne claire, refroidir et transvaser dans un flacon bouché.

B.1.4. *Solution de thiosulfate de sodium, 0,1 mole/l environ*

Dissoudre 25 g de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃.5 H₂O dans un litre d'eau distillée fraîchement bouillie et ajouter 0,1 g de carbonate de sodium à la solution. Laisser reposer la solution pendant 1 jour avant étalonnage.

Pour étalonner, peser 1,5 g d'iodate de potassium KIO₃ (pureté standard primaire), séché à 180 °C, dans une fiole jaugée de 500 ml et porter à la marque avec de l'eau. Dans une fiole à iode de 500 ml, introduire 50 ml de la solution d'iodate prélevés à l'aide d'une pipette. Ajouter 2 g d'iodure de potassium et 10 ml d'une solution diluée à un dixième d'acide chlorhydrique concentré. Boucher le flacon. Après 5 mn, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à obtention d'une couleur jaune pâle. Ajouter 5 ml d'amidon (point B. 1.3) et terminer le titrage. Calculer la molarité M de la solution de thiosulfate de sodium comme suit :

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml de solution de thiosulfate de sodium} \times 35,67}$$

B.1.5. *Solution de thiosulfate de sodium, 0,01 mole/l environ*

Diluer 50,0 ml de la solution de thiosulfate de sodium (point B. 1.4) dans 500 ml d'eau et mélanger. La solution n'est pas stable et doit être préparée chaque jour par dilution de la solution étalonnée de thiosulfate de sodium (point B.1.4).

B.2. Mode opératoire

Verser 25 ml d'eau dans une fiole de 500 ml et, à l'aide d'une pipette, prélever 50 ml de la solution d'iode (point B. 1.2) et les introduire dans la fiole (fiole A/blanc). À l'aide d'une pipette prélever 25 ml de la solution mère de bisulfite de sodium (point 4.9) et les introduire dans une seconde fiole de 500 ml, puis prélever, à l'aide d'une pipette, 50 ml de la solution d'iode (point B.1.2) et les introduire dans cette fiole (fiole B/échantillon). Boucher les fioles et laisser réagir pendant 5 mn. Au moyen d'une burette contenant de la solution de thiosulfate de sodium (point B.1.5), titrer chaque fiole jusqu'à obtention d'une couleur jaune pâle. Ajouter 5 ml de la solution d'amidon (point B.1.3) et continuer le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue. Calculer la concentration de dioxyde de soufre dans la solution mère de bisulfite de sodium (point 4.9) comme suit :

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g/ml}) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

où

A : volume de solution de thiosulfate de sodium (point B.1.5) nécessaire pour le titrage du blanc, en ml,

B : volume de solution de thiosulfate de sodium (point B.1.5) nécessaire pour le titrage de l'échantillon, en ml,

M : molarité de la solution de thiosulfate de sodium (= 0,01),

K : micro-équivalent en masse de dioxyde de soufre (32,030),

V : solution mère de bisulfite de sodium utilisée, en ml.

On obtient la concentration de dioxyde de soufre dans la solution standard de bisulfite (point 4.10) en divisant le résultat par 50.

ANNEXE C

ÉLIMINATION DU MERCURE DES SOLUTIONS RÉSIDUAIRES

Cette annexe décrit un procédé d'élimination du mercure des solutions résiduelles résultant de l'utilisation de la solution absorbante (point 4.2).

C.1. Réactifs

C.1.1. Hydroxyde de sodium (NaOH), solution à 400 g/l environ.

C.1.2. Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), solution à 30 % environ, de qualité technique.

C.1.3. Sulfure de sodium (Na₂S.9H₂O), de qualité technique.

C.2. Mode opératoire

Dans un récipient en polyéthylène d'une capacité de 50 l environ, recueillir les solutions résiduelles dont la teneur en mercure est trop élevée pour permettre leur rejet à l'évier. Lorsque le volume recueilli atteint environ 40 l, ajouter dans l'ordre, tout en agitant par barbotage d'air, un volume de solution d'hydroxyde de sodium (point C.1.1) suffisant pour la neutralisation et 400 ml en excès, 100 g de sulfure de sodium (point C.1.3) et, après 10 mn, lentement, 400 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (point C.1.2).

Laisser reposer le mélange pendant 24 h, puis aspirer et éliminer le liquide clair. Transférer le résidu dans un autre récipient.

ANNEXE D

PROPRIÉTÉS ET PURIFICATION DU CHLORHYDRATE DE PARAROSANILINE

D.1. Test de pureté du réactif

Diluer 1 ml de la solution de PRA (point 4.4) dans 100 ml d'eau distillée. Transvaser 5 ml de la solution obtenue dans une fiole jaugée de 50 ml et ajouter 5 ml d'une solution tampon acide acétique 0,1 M/acétate de sodium. Porter à la marque avec de l'eau et mélanger.

Attendre 1 h puis mesurer l'absorbance de la solution dans un spectrophotomètre à 540 nm dans une cuve de 10 mm.

Calculer la concentration de pararosaniline (PRA) comme suit :

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{absorbance} \times K}{100 \text{ mg}}$$

ou

K = 21 300.

Si la pureté de la pararosaniline est inférieure à 95 %, le réactif doit être purifié par l'une des méthodes décrites aux points D.2 et D.3.

D.2. Purification par extraction

Dans une ampoule à décanter de 250 ml, mélanger 100 ml de butanol-1 et 100 ml d'HCl 1 M. Peser 0,1 g de chlorhydrate de pararosaniline (PRA) dans un bécher. Ajouter 50 ml du mélange acide et laisser au repos durant plusieurs minutes. Verser 50 ml du mélange butanol-1/HCl dans une ampoule à décanter de 125 ml. Transférer la solution acide contenant le colorant dans l'ampoule et procéder à l'extraction. L'impureté violette passera dans la phase organique. Transférer la phase inférieure (aqueuse) dans une autre ampoule à décanter et ajouter des fractions de 20 ml de butanol-1. Normalement, cela suffit à enlever la plus grande partie de l'impureté violette qui contribue au blanc. Si le violet apparaît toujours dans la phase butanol-1 après cinq extractions, rejeter ce lot de colorant.

Après la dernière extraction, filtrer la phase aqueuse sur un tampon de coton dans une fiole jaugée de 50 ml et porter au volume avec de l'HCl 1 M. Cette solution mère de réactif sera rouge-jaunâtre.

Remarque

Certains lots de butanol-1 contiennent des oxydants qui créent une demande de dioxyde de soufre. Vérifier en agitant 20 ml de butanol-1 avec 5 ml d'une solution d'iodure de potassium à 15 %. Si une couleur jaune apparaît dans la phase alcoolique, redistiller le butanol-1 avec de l'oxyde d'argent.

D.3. Purification par recristallisation

Dissoudre 1 g de chlorhydrate de pararosaniline dans 250 ml d'acide chlorhydrique 2,5 M. Laisser reposer la solution pendant 2 h à température ambiante. Après filtration, la pararosaniline est reprécipitée par addition d'un léger excédent de solution d'hydroxyde de sodium 2,5 M.

Recueillir le précipité sur un entonnoir à filtre de porosité 3. Le filtrat doit être incolore. Laver le précipité à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'hydroxyde de sodium et le chlorure de sodium formé.

Dissoudre le précipité dans 70 ml de méthanol porté à ébullition, puis ajouter 300 ml d'eau à 80 °C. Laisser la solution reposer à température ambiante. La pararosaniline reprécipite lentement. Le rendement de recristallisation est de 64 % environ. La pararosaniline devient sombre entre 200 et 205 °C et se décompose à 285 °C.

Bibliographie

H.G.C. King and U.G. Pruden : « The determination of sulphur dioxide with rosaniline dyes ». Analyst 94, 43—48 (1969).