

## 62. Méthode d'analyse de l'ozone très dilué. II. Détermination de la concentration de l'ozone dans l'air à Genève<sup>1)</sup>

par E. Briner et E. Perrottet.

(31. III. 37)

La méthode utilisée a fait l'objet d'une brève description dans un article précédent<sup>2)</sup>. En principe, elle consiste à faire passer, à un débit déterminé, l'air ou le gaz à analyser au point de vue de sa teneur en ozone, dans un réactif constitué par une solution de 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde butyrique dans 20 cm<sup>3</sup> d'hexane; ce réactif a été choisi à cause de sa forte sensibilité à l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone. On mesure ensuite l'accroissement d'acidité du réactif par rapport à l'acidité initiale<sup>3)</sup>, cet accroissement étant fonction de la teneur en ozone. Grâce à divers ajustements, le procédé permet de déterminer avec une certaine exactitude des concentrations d'ozone de l'ordre de celles auxquelles ce gaz se trouve dans l'air. Nous l'avons appliqué à des mesures de la teneur en ozone de l'air à Genève.

Une première constatation donne déjà une indication approximative. Il a été reconnu en effet qu'en faisant passer, au débit de 10 litres/heure, dans le réactif aldéhydique, de l'air additionné d'une quantité d'ozone équivalant à une concentration de 10<sup>-8</sup>, l'acidité du réactif augmente de 2,5 cm<sup>3</sup> 0,1-N; or, lorsqu'on fait passer de l'air ordinaire dans le réactif, on enregistre une augmentation d'acidité de 1,7 à 1,8 cm<sup>3</sup> 0,1-N. On peut donc déjà en conclure que l'air, à Genève, renferme de l'ozone à une concentration un peu inférieure à 10<sup>-8</sup>.

La constatation faite<sup>4)</sup> que le chauffage de l'air à 800—850° détruit pratiquement tout l'ozone, du moins à la limite de sensibilité de la méthode, fournit la base pour un étalonnage absolu; cette base est l'acidité initiale de la solution aldéhydique. L'étalonnage du dispositif a été opéré comme suit.

<sup>1)</sup> Une communication préliminaire sur ce sujet a été présentée à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, dans la séance du 18 mars 1937. Voir les C. R. de cette Société.

<sup>2)</sup> Helv. 20, 293 (1937).

<sup>3)</sup> Il est difficile d'obtenir des solutions d'aldéhyde absolument exemptes d'acidité, celle-ci étant due au contact avec l'air; la présence d'acidité dans l'aldéhyde n'est d'ailleurs pas gênante, à condition qu'elle ne soit pas trop grande, puisque les mesures portent sur l'accroissement de cette acidité. Pour plus d'exactitude il est cependant à recommander d'opérer sur des solutions d'aldéhydes d'acidité initiale identique.

<sup>4)</sup> E. Briner et E. Perrottet, Le problème de la désosonisation de l'air et de l'oxygène (Helv. 20, 451 (1937)).

A l'air préalablement désazoné comme il a été indiqué<sup>1)</sup>, on ajoute des proportions d'ozone croissantes, et établies de façon à comprendre entre elles la concentration présumée de l'ozone dans l'air (dont l'ordre de grandeur est  $10^{-6}$ ) et l'on enregistre les accroissements d'acidité correspondants subis par le réactif aldéhydique. A cet effet, ce réactif, après l'opération, est versé dans un entonnoir à robinet et additionné d'un excès d'une solution de soude caustique 0,1-N (indication donnée par la phénolphthaléine). Le liquide est agité; puis la solution aqueuse, transvasée dans un verre à précipiter, est titrée en retour avec un acide chlorhydrique 0,1-N. L'avantage de ce mode de faire réside en ce que, en séparant la solution aqueuse, on évite de titrer l'acidité due à l'oxydation ultérieure de l'aldéhyde.

Il convient de donner quelques indications sur la manière dont ont été élaborés les mélanges air-ozone aux très faibles concentrations en ozone requises par l'étalonnage. On commence par préparer dans un gazomètre une provision (10 litres par exemple) d'un mélange air-ozone renfermant de l'ozone à teneur déjà très faible (concentration  $10^{-4}$  environ), mais néanmoins suffisante pour une analyse exacte par la méthode classique à l'iode de potassium. Afin d'atteindre la précision nécessaire, l'analyse devant être faite sur un volume assez grand, nous avons voulu éviter de faire circuler le mélange dans un flacon barboteur renfermant la solution d'iode; car lorsque l'ozone est dilué, les pertes dues à l'entraînement de l'iode par le courant gazeux ne sont plus négligeables<sup>2)</sup>. Dans ce but, nous avons soutiré du gazomètre un grand volume de gaz, 5 litres, dans un ballon calibré et l'avons laissé dans ce ballon en présence de la solution d'iode. L'iode libéré a été titré avec une solution de thiosulfate 0,05-N. On a trouvé ainsi 5 ou 6 cm<sup>3</sup> de solution, qui peuvent être dosés à moins de 0,1 cm<sup>3</sup>. La concentration du mélange contenu dans le gazomètre étant ainsi établie, on prélève un certain nombre de cm<sup>3</sup> de ce mélange dans une burette graduée de 50 cm<sup>3</sup> et l'on dilue encore ce mélange jusqu'à 50 cm<sup>3</sup> par addition d'air à la burette. Le mélange à teneur déterminée en O<sub>3</sub>, contenu dans la burette, est refoulé alors au débit de 50 cm<sup>3</sup> par heure dans la canalisation qui aboutit au barboteur contenant le réactif. La constance de vitesse du refoulement du gaz dans la burette est assurée en amenant dans le bas de la burette de l'eau provenant d'un vase de Mariotte placé à 2 m. environ au-dessus de la burette. Dans la canalisation circule l'air désazoné, au débit de 10 litres/heure, mesuré à l'anémomètre. Cette dernière dilution permet de réaliser la concentration très faible de l'ordre de  $10^{-9}$ , inférieure à la concentration de l'ozone dans l'air et qui fournira ainsi les premiers points de la courbe d'étalonnage.

Ci-après les accroissements d'acidité qui ont été mesurés pour quelques concentrations entre lesquelles se trouve comprise celle de l'air. Nous accompagnons ces données de l'indication (dernière colonne) des molécules d'oxygène mobilisées par chaque molécule d'ozone se trouvant dans le mélange. Comme il a été dit dans le mémoire précédent<sup>3)</sup>, ces valeurs ont le sens de facteurs d'amplification et marquent l'accroissement de sensibilité de la méthode aux dilutions croissantes de l'ozone.

Concentrations O <sub>3</sub>	Accroissement d'acidité en cm <sup>3</sup> 0,1 N	Molécules O <sub>2</sub> mobilisées
0	0	—
$5 \times 10^{-9}$	1,4	31000
$10^{-8}$	2,6	29000
$5 \times 10^{-8}$	6,4	14000

<sup>1)</sup> E. Briner et E. Perrotet, Le problème de la désazonation de l'air, loc. cit.

<sup>2)</sup> E. Briner et H. Paillard, Helv. 18, 234 (1935). <sup>3)</sup> Helv. 20, 293 (1937).

Ces résultats ont servi à construire la courbe d'étalonnage donnée ci-après, en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les accroissements correspondants d'acidité du réactif. Si les mesures intéressaient un grand intervalle de concentrations, comme c'était le cas dans l'étude précédente, il serait indiqué de prendre comme abscisse les logarithmes des concentrations. Mais il s'agit ici de se limiter à quelques concentrations voisines de celles de l'air; par conséquent, le choix, comme abscisse, de la concentration de l'ozone et non de son logarithme, est préférable pour l'exactitude. A remarquer que les accroissements d'acidité, qui augmentent toujours avec la dilution croissante, augmentent cependant moins aux dilutions extrêmes. Quoiqu'il en soit des causes de cette particularité<sup>1)</sup>, on constate, ce qui est essentiel pour le but recherché, que la courbe est parfaitement régulière et qu'elle se prête ainsi à la détermination des concentrations d'ozone dans la région des très faibles concentrations d'ozone; dans la région des concentrations  $10^{-8}$ , qui est spécialement intéressante pour la mesure envisagée, la courbe se confond presque avec une droite.

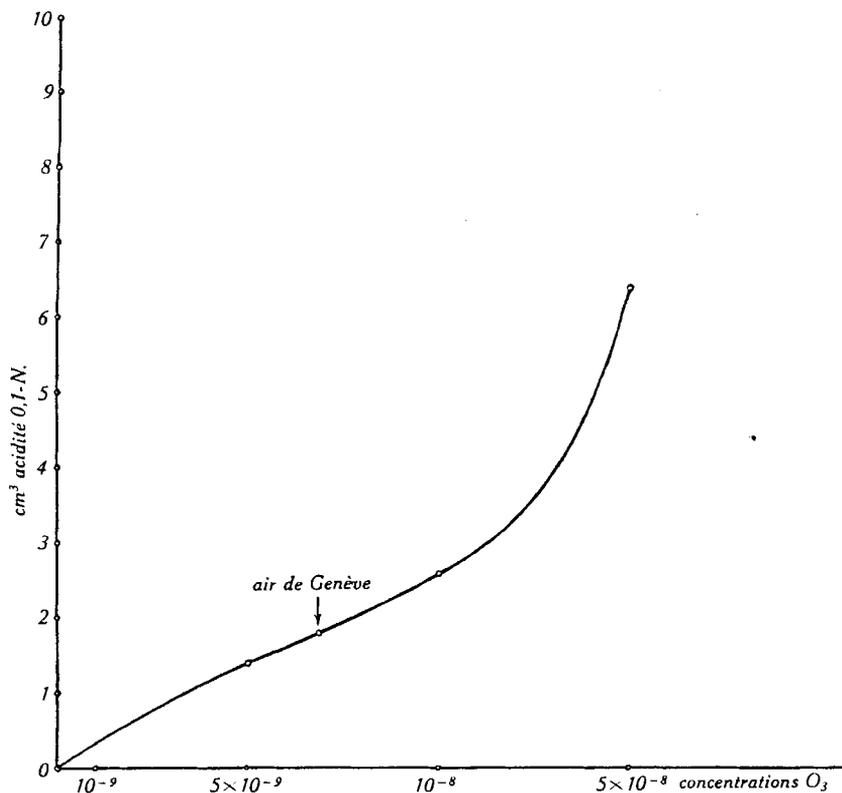


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Nous pensons étudier ultérieurement le phénomène à ce point de vue.

On a procédé ensuite à l'essai proprement dit en faisant passer, dans le barboteur contenant le réactif aldéhydique, l'air prélevé dans l'atmosphère au dehors de l'Ecole de Chimie. On a trouvé ainsi un accroissement d'acidité de  $1,8 \text{ cm}^3$  0,1-N, ce qui correspond, sur la courbe d'étalonnage, à une concentration de  $7,0 \times 10^{-9}$ , valeur que nous estimons exacte à  $0,3 \times 10^{-9}$  près; cette valeur représente donc la concentration de l'ozone à Genève, à l'altitude de 400 mètres environ.

A titre de comparaison<sup>1)</sup>, rappelons les valeurs, déjà citées dans un mémoire précédent, mesurées par les physiciens dans d'autres lieux: Scoresby Sund (Groenland)  $3 \times 10^{-7}$ , Jungfrauoch (3450 m.)  $3 \times 10^{-8}$ , Arosa (1900 m.)  $2,2 \times 10^{-8}$ , Lauterbrunnen (800 m.)  $1,7 \times 10^{-8}$ , Zurich (500 m.)  $1 \times 10^{-8}$ . Cette comparaison montre que le résultat que nous avons enregistré est bien de l'ordre de grandeur attendu. Nous croyons devoir relever qu'il a été obtenu par un procédé de nature chimique, qui demande un matériel relativement simple et en tous cas beaucoup moins coûteux que les procédés physiques fondés sur la mesure, au moyen de spectrographes ou de compteurs d'électrons, de l'intensité de la bande d'absorption ultraviolette de l'ozone.

Nous nous proposons d'appliquer la méthode décrite ici à la détermination de la concentration de l'ozone dans l'atmosphère à différentes altitudes. A cet effet, il conviendra d'établir, au laboratoire même, des courbes d'étalonnage en faisant passer, dans le réactif aldéhydique, le gaz à teneur connue d'ozone sous des pressions réduites voisines de celles correspondant aux diverses altitudes.

#### RÉSUMÉ.

La méthode d'analyse de l'ozone très dilué, basée sur l'action catalytique exercée par l'ozone sur l'oxydation d'une solution d'aldéhyde butyrique dans l'hexane, a conduit, pour la concentration en ozone de l'air à Genève (altitude 400 m.), à la valeur  $7 \times 10^{-9} \pm 0,3 \times 10^{-9}$ .

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, mars 1937.

---

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 293 (1937).