

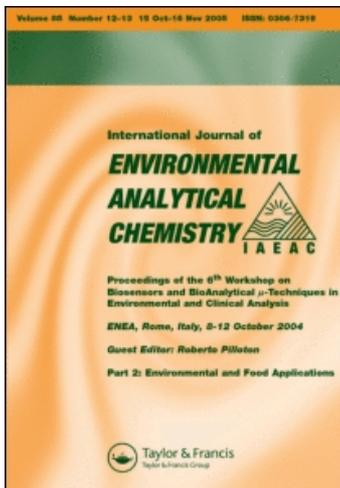
This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

L'Effet des Conditions d'Echantillonnage sur la Concentration de l'Acide Sulfurique Present dans l'Air Urbain

L. Dubois^a; A. Zdrojewski^a; T. Teichman^a; J. L. Monkman^a

^a Division de la Prévention de la Pollution Atmosphérique, Ottawa, Canada

To cite this Article Dubois, L. , Zdrojewski, A. , Teichman, T. and Monkman, J. L.(1972) 'L'Effet des Conditions d'Echantillonnage sur la Concentration de l'Acide Sulfurique Present dans l'Air Urbain', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1: 4, 259 – 266

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067317208076377

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067317208076377>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

L'Effet des Conditions d'Echantillonnage sur la Concentration de l'Acide Sulfurique Present dans l'Air Urbain

L. DUBOIS, A. ZDROJEWSKI, T. TEICHMAN et
J. L. MONKMAN

*Division de la Prévention de la Pollution Atmosphérique,
Environnement Canada,
Tunney's Pasture, Ottawa, Canada.*

(Received May 14, 1971)

By means of a specific method for the measurement of sulphuric acid in air, the authors have studied the effects of flow rate and the sampling time upon the concentration of sulphuric acid found. The samples were taken at constant flow rate for varying periods of time and also at varying flow rates with the time held constant. A diminution of the concentration of sulphuric acid found in air, expressed in micrograms per cubic metre, is observed for increases in flow rates and sampling times.

The neutralization of sulphuric acid at the surface of the glass fibre sheet would seem to be the most plausible explanation.

A l'aide d'une méthode spécifique pour le dosage de l'acide sulfurique dans l'air urbain, les auteurs ont étudié les effets du débit, et, du temps d'échantillonnage, sur la concentration de l'acide sulfurique. Les échantillons furent prélevés, à débit constant pendant des périodes de temps variables, et, à débit variable pendant des périodes de temps constantes. On observe une diminution dans la concentration de l'acide sulfurique, exprimée en microgrammes par mètre cube, pour une augmentation du débit et du temps d'échantillonnage.

La neutralisation de l'acide sulfurique à la surface des feuilles de fibres de verre semble être l'explication la plus plausible.

Dans un travail précédent nous avons mis au point une méthode spécifique pour le dosage de l'acide sulfurique dans l'air urbain (1). Nous avons toutefois fait les restrictions suivantes à savoir :

- 1) Réaction possible de l'acide sulfurique avec les autres composés prélevés.
- 2) Collection plus ou moins complète de l'acide sulfurique avec les filtres de fibre de verre.

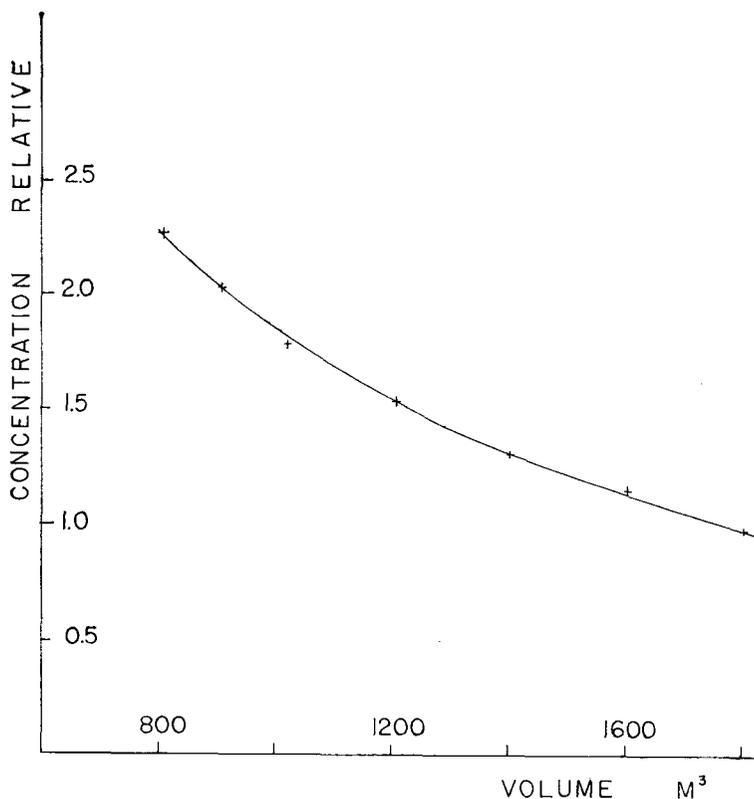


FIGURE 1 Concentration relative de l'acide sulfurique en fonction du volume prélevé.

A l'aide d'une telle méthode, il devient alors possible d'étudier s'il y a variation dans la concentration de l'acide sulfurique au cours de l'échantillonnage. Il nous a paru bon, tout d'abord, de mesurer l'effet du temps d'échantillonnage, sur la concentration de l'acide sulfurique. Dans une première série d'expériences nous avons fait le prélèvement des échantillons

pendant des périodes de temps fixes soit 24 heures, avec sept appareils opérant à différents débits. Dans une seconde série d'expériences, les échantillons furent prélevés à débit constant, mais pendant des périodes de temps variables, de façon à obtenir un échantillon de 24 heures, et, plusieurs autres de 6, 8 ou 12 heures prélevés durant la même période de temps. Tous les appareils de prélèvement employés (Hi-Vol) furent calibrés à l'aide de deux méthodes différentes avant le début des expériences. La méthode de dosage des sulfates est décrite dans un travail précédent (1).

La Figure 1 rend compte des résultats obtenus selon la première méthode d'échantillonnage. On y observe la courbe de la concentration relative de l'acide sulfurique en fonction du volume échantillonné: on considère la concentration à un volume de 1800 M^3 égale à l'unité. Chaque point sur la courbe représente la moyenne de 9 échantillons. La concentration de l'acide sulfurique diminue lorsque le volume i.e. le débit augmente. A un volume de 900 M^3 correspond une concentration relative de 2.0; pour un volume double la concentration est la demie. Il nous a été impossible d'échantillonner à plus faible débit car les appareils employés ne peuvent fonctionner dans ces conditions.

Les résultats obtenus selon la deuxième méthode d'échantillonnage sont résumés dans la courbe de la concentration relative de l'acide sulfurique en fonction du temps d'échantillonnage, Figure 2. On considère la concentration à 24 heures égale à l'unité. Soixante douze échantillons furent prélevés pour obtenir cette courbe. Le débit des appareils était environ 45 pieds cubes à la minute. On remarque que la concentration de l'acide sulfurique diminue très rapidement pendant les premières heures de l'échantillonnage pour ensuite diminuer à un taux beaucoup moins rapide après 10 heures. D'après cette courbe, la concentration de l'acide sulfurique à 12 heures d'échantillonnage est 1.35 plus élevée que pour une période de 24 heures. A cette période de douze heures correspond un volume de prélèvement de 800 M^3 . Nous avons vu précédemment sur la Figure 1 que la concentration relative de l'acide sulfurique pour un volume de 800 M^3 est 2.25 fois supérieure à celle d'un volume de 1800 M^3 . Il s'ensuit, que le débit d'air à travers le filtre, a une influence plus grande, que la période d'échantillonnage, sur la diminution de la concentration de l'acide sulfurique. On peut obtenir des renseignements additionnels en construisant la courbe du logarithme de la concentration de l'acide sulfurique en fonction du temps d'échantillonnage. (Figure 3.) On observe que l'on peut tracer deux lignes droites; ce qui laisse à croire que nous avons possiblement affaire à deux réactions différentes: à savoir, une, très rapide au début de l'échantillonnage, et, une autre, plus lente, qui se manifeste à la fin de l'échantillonnage, ou encore, une seule et même réaction, gouvernée par deux facteurs différents, dont l'influence de l'un disparaît après 7 heures d'échantillonnage.

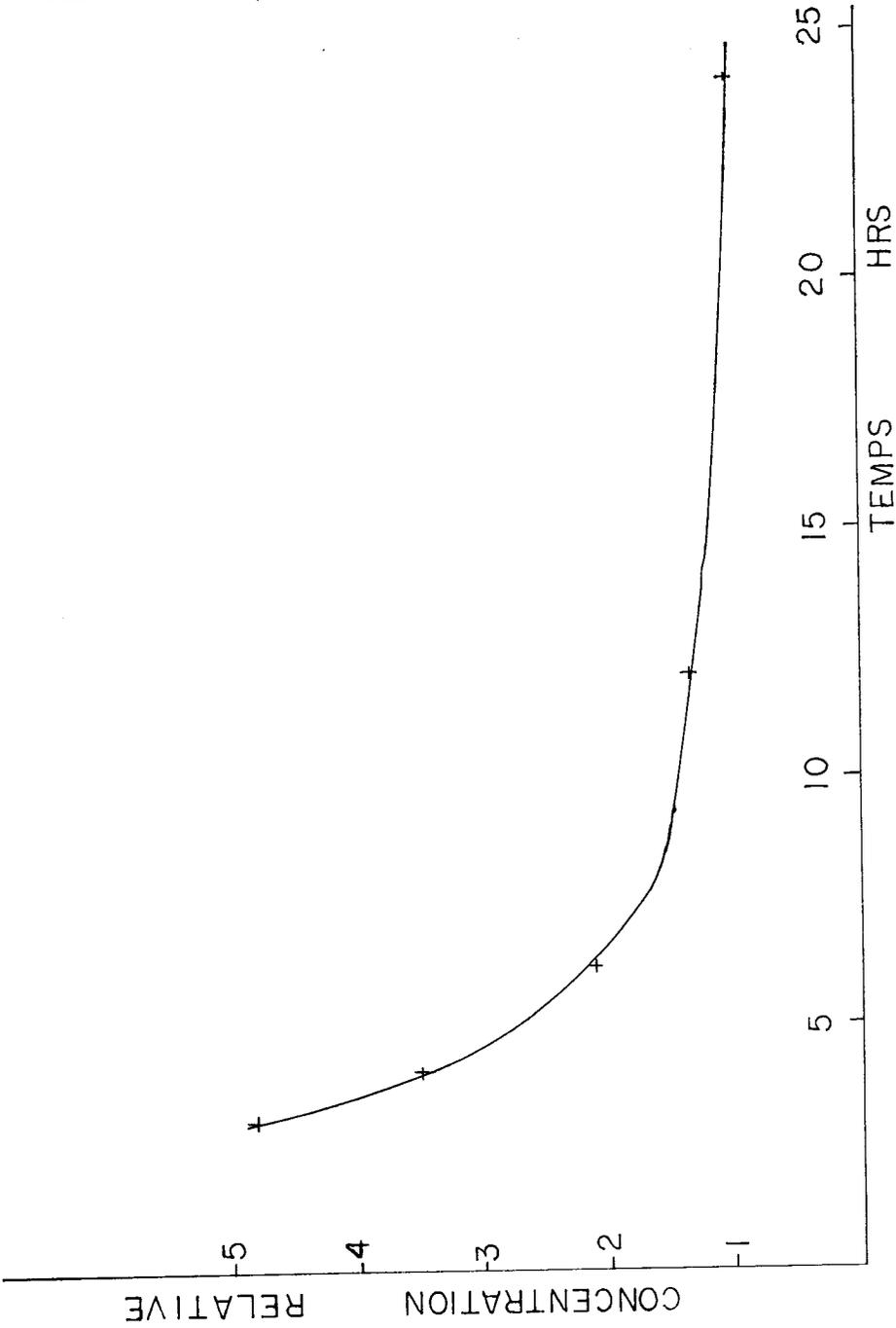


FIGURE 2 Concentration relative de l'acide sulfurique en fonction du temps d'échantillonnage.

D'ÉCHANTILLONNAGE SUR LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE 263

Cette diminution dans la concentration de l'acide sulfurique, avec le temps d'échantillonnage et le débit du prélèvement, peut aussi être due à d'autres facteurs tels que l'augmentation dans la concentration des particules à la surface de la feuille, la composition de la feuille elle même, et la composition de l'échantillon d'air. Deux phénomènes peuvent expliquer cette diminution: l'évaporation et la neutralisation de l'acide sulfurique lors de l'échantillonnage.

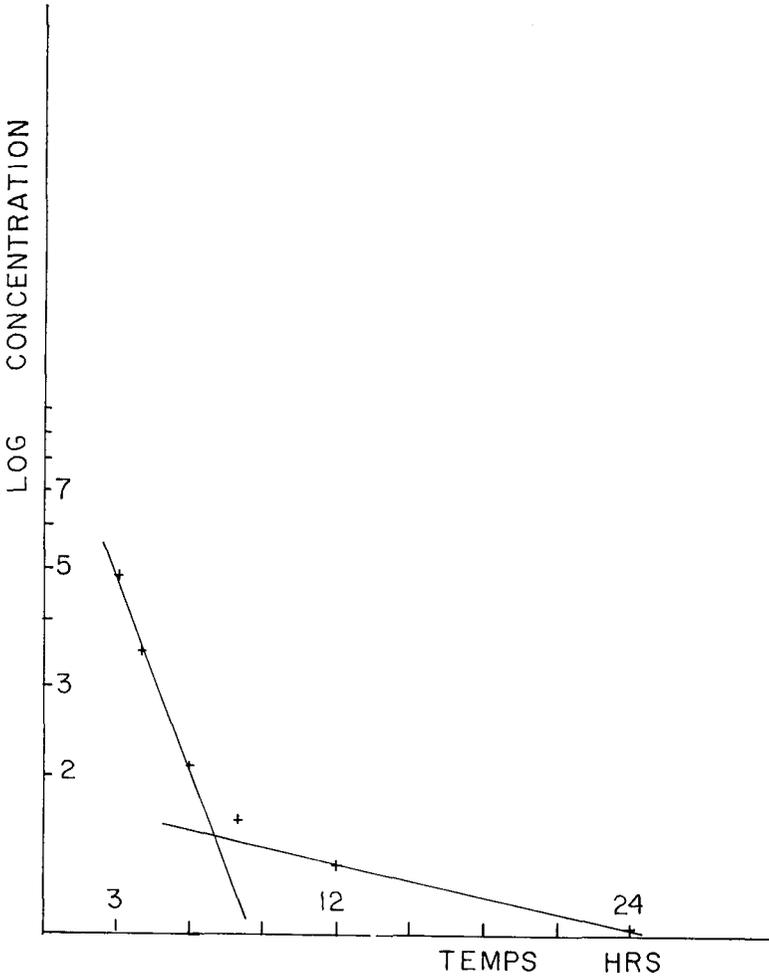
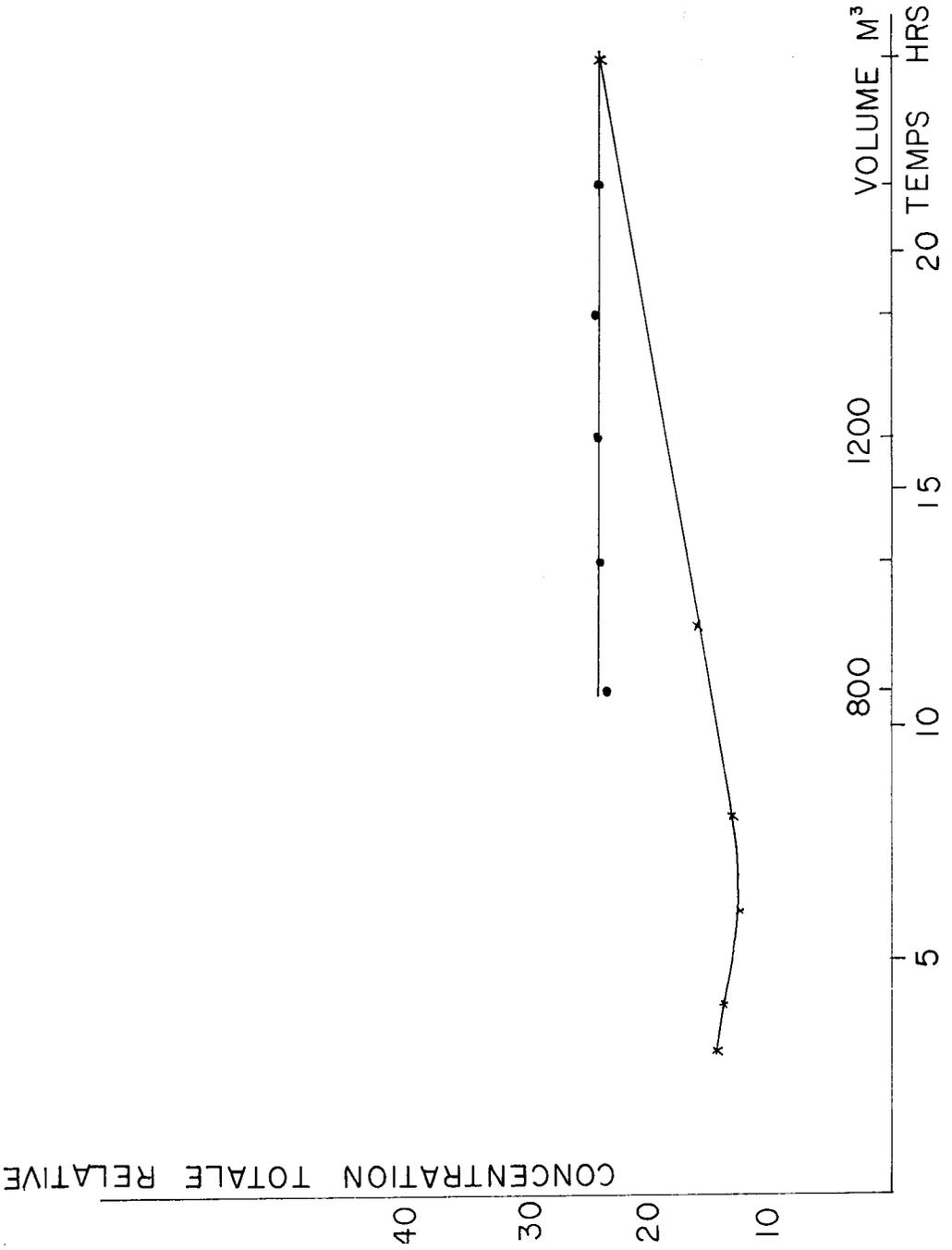


FIGURE 3 Logarithme de la concentration relative de l'acide sulfurique en fonction du temps d'échantillonnage.



Il est difficile, d'après les résultats obtenus d'expliquer de façon certaine, par l'une de ces réactions, la diminution de la concentration de l'acide sulfurique. Toutefois la neutralisation de l'acide sulfurique, à la surface de la feuille, semble être la cause principale. Au cours de la mise au point de la méthode pour le dosage de l'acide sulfurique, nous employions des standards de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique pour la courbe de calibration. Il s'agissait de placer, dans le fonds de la boîte du pétri, un volume connu de la solution standard, et après l'évaporation du solvant, on procédait à la microdiffusion. Au cours d'expériences ultérieures, nous avons observé qu'il était impossible de faire la diffusion de l'acide sulfurique si cet acide est placé sur une feuille de fibre de verre. Il y a neutralisation complète par formation d'un sulfate non volatil ou non décomposable à la température employée pour la dosage. Un travail récent de Benarie et Nonat² démontre qu'il est impossible, de récupérer par micro-diffusion, l'acide sulfurique disposé à la surface d'une feuille de fibre de verre, même après lavage de ces filtres avec de l'acide sulfurique, et rinsage. Selon cet auteur un lavage à l'acide ne peut éliminer le pouvoir fixatif des feuilles de fibre de verre pour l'acide sulfurique contrairement à ce qu'ont démontré Barton et McAdie.³

Cette propriété des feuilles de fibre de verre semble être la cause principale dans la variation de la concentration de l'acide sulfurique selon le mode d'échantillonnage. Toutefois il n'y aurait pas élimination complète de l'acide sulfurique à cause du contact plus ou moins direct des particules avec la feuille. A mesure que le volume échantillonné croît, le nombre de particules augmente et par suite un contact plus intime s'établit entre la feuille et les particules. Il s'ensuit une diminution très rapide dans la concentration de l'acide sulfurique.

La Figure 4 résume ce qui se produit lors de l'échantillonnage de l'acide sulfurique. On y observe que la quantité totale d'acide sulfurique à la surface demeure constante pour une période donnée (courbe 1); ce qui revient à dire que le volume n'a aucune influence sur la concentration de l'acide sulfurique. Il s'agirait donc d'une neutralisation au lieu d'une évaporation. Par contre, on observe que cette concentration totale diminue en fonction du temps pour l'échantillonnage selon la seconde méthode pour atteindre un minimum après 6 heures (courbe 2). On suppose alors qu'il y a eu neutralisation de l'acide sulfurique au fur et à mesure que la quantité des particules augmentait. Au bout de 6 heures, il y aurait recouvrement complet de la feuille par les particules, d'où diminution du taux de neutralisation. Il y a alors augmentation dans la concentration totale de l'acide sulfurique, due à la diminution dans la vitesse de neutralisation, qui est alors contrôlée par ce qui pourrait être un phénomène de diffusion.

References

1. L. Dubois, C. J. Baker, T. Teichman, A. Zdrojewski, and J. L. Monkman, *Mikrochim. Acta* 269 (1969).
2. M. Benarie et A. Nonat, *Institut National de Recherche Chimique Appliquée (Vert-le-Petit-France, B.P 1-91, Mars 1971)*.
3. S. C. Barton and H. G. McAdie, *Environ. Sci. Technol.* 4, 769 (1970).