

Dosage rapide de l'oxyde de carbone dans l'air à l'aide de mesure de pH

Par M. İÇEL

(Institut de Chimie-Physique de l'Université d'Ankara)

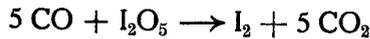
Özet: Bir çok hallerde havadaki karbon monoksit tayinini, karbon dioksit tayinine irca etmek mümkündür. Bu fikirten hareket edilerek, havadaki veya gaz karışımlarındaki düşük konsantrasyonlarda karbon monoksidi tayin etmek için, potensiyometrik veya kolorimetrik pH tayinine ve elektromotor kuvvet ölçümüne dayanan üç metot geliştirilmiştir.

Karbon monoksit ihtiva eden gaz karışımı, 150° C de ısıtılan iodyentrioksit üzerinden geçirilerek karbon dioksit oksitlenmiş ve gaz karışımı 2.10⁻⁴ molaritede NaHCO₃ çözeltileri ile kapiler cam borular içinde temas getirilmiş ve en çok on dakika sonra dengeye varan çözeltilerin pH si ölçülerek, buradan CO yüzdesi hesaplanmıştır. Elektromotor kuvvet tayinine dayanan differensiyel metotta, aynı bikarbonat çözeltilisinden bir kapilerden CO₂ konsantrasyonu bilinen bir gaz karışımı, meselâ hava, diğer kapilerden de karbon dioksit oksitlenen meçhul gaz karışımı geçirilmiş ve her iki çözeltiliye daldırılan kinhidron elektrodları arasındaki e.m.k. hassas bir potensiyometre ile ölçülmüştür.

I — Introduction

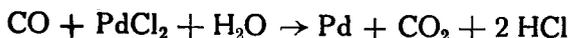
Le dosage de l'oxyde de carbone possède une importance vitale surtout dans l'air des usines de métallurgie et des mines de charbone. Les principales méthodes appliquées pour ce but, sont les suivantes :

Méthode classique d'anhydride iodique.—[1] Le dosage se fait par la titration iodométrique de l'iode libéré par l'oxydation du CO en présence de l'anhydride iodique d'après l'équation:



Méthodes colorimétriques.—

1° Méthode de chlorure palladeux. — [2] l'air à analyser est mise en contact avec une solution de chlorure palladeux ; la présence du CO donne la réaction suivante :



Le palladium déposé est déterminé par voie gravimétrique ou mieux colorimétrique.

2° Méthode d'acide pyrotannique.—[3] Le principe de la méthode est que, si le sang dilué d'eau, est traité avec une solution d'acides pyrogallique et tannique, il se forme une suspension colorée en brune-grise; tandis que le sang contenant de l'oxyde de carbone, donne une suspension de couleur carmine claire produite par la combinaison de hémoglobine avec l'oxyde de carbone, l'intensité de laquelle dépend de la teneur en CO de l'air.

3° Méthode photoélectrique.— D'après une publication nouvelle [4] on effectue les mesures de diminution photoélectrique après un contact de la lumière incidente avec les granules transparentes de silicogél, imprégné de silico-molybdate palladeux; ce réactif coloré en jaune, vire du vert au bleu en présence du CO, proportionnellement aux concentrations.

Méthode de Hopcalite.— [5] La chaleur libérée par l'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'un mélange d'oxydes métalliques (Hopcalite), cause l'élévation de la température de la masse, qui est mesurée au moyen d'un thermo-couple ou d'un thermomètre de résistance, d'où on déduit la teneur en CO. Divers types d'appareils ont été construits d'après ce principe.

Méthode d'absorption des rayons infrarouges. URAS.— [6] Cette méthode utilise le pouvoir absorbant pour le rayonnement infrarouge, des gaz à doser; elle peut être appliquée, pour le dosage des gaz variés: CO, CO₂, NO, etc.

Toutes les méthodes citées, ont le désavantage d'avoir une durée d'analyse assez longue ou d'exiger les appareils coûteux, compliqués et difficile à manier. Certains d'elles exigent de gros volumes d'échantillon de gaz.

Alors il ne serait pas inutile de développer une méthode rapide et simple. A ce sujet, on a pensé à utiliser les méthodes rapides de dosage de l'oxyde carbonique, d'après Kauko [7]; car si on possède un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'oxyde de carbone, à l'oxyde carbonique, on peut doser d'après les méthodes Kauko, le gaz carbonique formé, d'où

on déduit la teneur en CO du mélange de gaz, soumis à l'analyse.

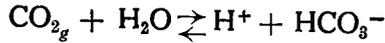
Le catalyseur à utiliser, doit remplir les conditions suivantes :

- 1° La température de réaction doit être aussi basse que possible,
- 2° La réaction doit avoir lieu quantitativement,
- 3° Le catalyseur doit être résistant aux poisons.

Dans l'étude de la littérature, on a rencontré une centaine de catalyseurs, utilisés pour l'oxydation de l'oxyde de carbone. Mais la plupart de ceux-ci ne remplissait pas la première condition et était recommandée pour l'industrie. Le phénomène de catalyse dans l'oxydation du CO, a été minutieusement étudié pendant et après la Première Guerre Mondiale, dans le but de trouver et préparer un absorbant parfait pour l'oxyde de carbone dans les masques à gaz. C. R. Hoover et A. B. Lamb [8] ont examiné en 1927, l'efficacité des divers métaux, oxydes et acides. L'anhydride iodique (I_2O_5) était connu et utilisé depuis longtemps pour le dosage de l'oxyde de carbone. Mais la température de réaction était plus élevée pour être appliqué comme absorbant dans les masques. Mais on a constaté que, l'oléum donnait un mélange très actif avec l'anhydride iodique et pierre ponce granulée. A la fin des investigations soigneuses, les proportions optima ont été fixées et on a préparé un catalyseur nommé «Hoolamite» [9]. Hoolamite a la composition suivante : 11.0 % I_2O_5 , 34% pierre ponce et 55 % d'oléum (contenant 80 % SO_3). Celui-ci a été aussi employé dans le détecteur de CO. Dans les investigations citées, on a préparé un autre catalyseur nommé «Hopcalite». Ceci a été préparé en deux compositions par D. R. Merrill et Ch. Scalone [10]. Hopcalite I, contient quatre constituants : 50 % MnO_2 , 30 % CuO , 15 % Co_2O_3 et 5 % Ag_2O . Hopcalite II, contient 2 constituants : 60 % MnO_2 et 40 % CuO .

Parmi ces trois catalyseurs décrits, l'anhydride iodique a été préféré pour nos essais, pour la raison qu'il a un long période d'emploi en chimie analytique.

Si un gaz ou de l'air contenant du gaz carbonique, est passé dans une solution très diluée de bicarbonate de soude (10^{-3} à 10^{-4}), un équilibre s'établit rapidement entre le gaz carbonique et la solution d'après l'équation :



La constante d'équilibre de la réaction est donnée par :

$$K_1 = \frac{\overline{\text{H}^+} \cdot \overline{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2}}$$

On peut établir une relation entre le pH de la solution et la teneur en CO_2 de l'air, en prenant le logarithme des membres de l'égalité, d'après l'équation logarithmique, dérivée par Kaukol[11]:

$$(1) \quad \text{Log } P = -\text{pH} + \text{Log} (\overline{\text{Na}^+} + \overline{\text{H}^+} - \overline{\text{OH}^-}) + \text{Log} \frac{f}{K_s \cdot K_0}$$

P : pression partielle du CO_2 , f : coefficient d'activité de la sol. NaHCO_3 , K_s : Constante de dissociation première de H_2CO_3 , K_0 : solubilité du CO_2 . Les signes ($\overline{\quad}$) représentent les activités et les signes ($-$) représentent les concentrations.

Les valeurs des constantes K_s et K_0 sont donnés dans la littérature; Pour la plupart des cas, l'estimation du coefficient f est possible (formule de Debye-Hückel); d'autre part, $a = \overline{\text{H}^+} - \overline{\text{OH}^-}$ peut être négligé auprès de $s = \overline{\text{Na}^+}$ ($s =$ concentr. de sol. bi-carbonate), pour les petites pressions de gaz carbonique. Alors toutes les constantes sont connues, pour le calcul de la pression partielle de gaz carbonique, dans un mélange de gaz, à partir du pH de la solution de bicarbonate de soude.

Si les constantes ne sont pas exactement connues, on peut tracer la ligne représentant l'équation (1), pour deux pressions de CO_2 précisément connues, en rapportant $\text{Log } P$, à l'ordonnée et -pH, à l'abscisse. Ainsi, pour un pH mesuré, on peut lire directement $\text{Log } P$ correspondant.

Un autre moyen d'éliminer le terme constant, est de former un élément de concentration à gaz, à l'aide de deux mélanges de gaz, dont l'un est choisi comme étalon, l'autre est à analyser. Les deux gaz sont conduits dans deux vases contenant chacun la même solution de bicarbonate, et en communication l'un avec l'autre au moyen d'un pont à agar-agar. La force électromotrice formée entre les deux électrodes à quinhydrone, plongés dans les deux solutions, est donnée par la formule :

$$(2) \quad \text{Log} \frac{P_x}{P_0} = \frac{F}{2.303 RT} \cdot E$$

E: f.é.m. de l'élément, P_x : Pression partielle de CO_2 du mélange de gaz analysé, P_0 : press. partielle de CO_2 dans le gaz (p. ex. l'air) choisi comme étalon. C'est la méthode qu'on appelle «méthode différentielle»[12].

La mesure de pH de la solution de bicarbonate, peut être aussi faite colorimétriquement. Kauko et Tynne Yli Uotila[13] ont donné une méthode colorimétrique, simple. La teneur en CO_2 d'un gaz d'après cette méthode, est déterminée par la formule semi-empirique suivante:

$$(3) \quad -\text{Log } P = \text{pH} - 3.871 - 0.0057 t$$

t : température en centigrade.

Les trois méthodes citées de dosage du gaz carbonique, ont été adaptées pour le dosage de l'oxyde de carbone, par le présent travail. Le détail des essais est donné dans la partie expérimentale qui suit.

II — PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs et appareils utilisés dans les essais

a) *L'anhydride iodique.* — Cette substance a été préparée par l'auteur d'après la méthode d'acide chlorique développée par A. B. Lamb et W. C. Bray[14]. Pour cela, on a préparé d'abord de l'acide chlorique par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de barium épuré par deux cristallisations. Et puis, cet acide a été employé pour oxyder l'iode à l'acide iodique qui a été soumis à une déshydratation à la température de 230-240°C, dans un courant d'air sec pendant trois heures. D'après mes essais, cette durée de déshydratation n'est pas suffisante, pour que le produit ne se décompose pas spontanément à la température, d'emploi. Si cela a lieu, l'iode libérée déränge la méthode d'anhydride iodique, utilisée comme méthode de comparaison. Quand on a prolongé la durée de déshydratation jusqu'à 8 heures, on a pu obtenir un produit stable.

b) *Solution de bicarbonate de soude.* — On a utilisé dans les essais une solution de bicarbonate contenant $2 \cdot 10^{-4}$ Mol de NaHCO_3 et 0.0698 mol. de KCl, par litre. Pour la préparation de cette solution, on a préparé d'abord une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de NaHCO_3 en pesant précisément 1.6801 gr. de bicarbonate de soude. On a aspiré 10 cm³ de cette solution au moyen d'une pipette et on a complété ceci, à 1 litre, après y avoir ajouté

7.441 gr. de chlorure de potassium. Les Produits chimique utilisés sont «Kahlbaum, pro analysi».

c) *Mélange de gaz contenant de l'oxyde de carbone.*— Pour la préparation d'un mélange de gaz à utiliser dans les essais, on a évacué un tube d'acier partiellement et aspiré dans celui-ci de l'oxyde de carbone préparé à l'avance par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide formique; ensuite on a lié ce tube à un tube d'azote en mettant dans le circuit un manomètre mesurant la pression jusqu'à 150 atm. On a fait la communication entre les deux tubes et on a comprimé de l'azote dans le tube contenant de l'oxyde de carbone jusqu'à 50 atm. Ce mélange de gaz a été analysé avant d'être employé dans les essais, par la méthode d'anhydride iodique.

d) *Electrodes.*— En général, on a employé les électrodes à quinhidrone et électrode de calomel saturé. Ce sont des électrodes construits par le firme VOIRET-PROLABO. Dans quelques cas rares, on a utilisé les électrodes à quinhidrone construits d'un fil de platine brillant sans soudure.

e) *Vases capillaires d'électrode.*— Les mesures de pH ont été toujours faites dans les vases capillaires construits d'après Y. Kauko[15], d'un tube capillaire Jéna ($\varnothing 0.8$ mm.). Les dimensions de la chambrette pour la mesure de pH sont : Diamètre : 2.5 cm : hauteur : 5 cm. (Fig. 1).

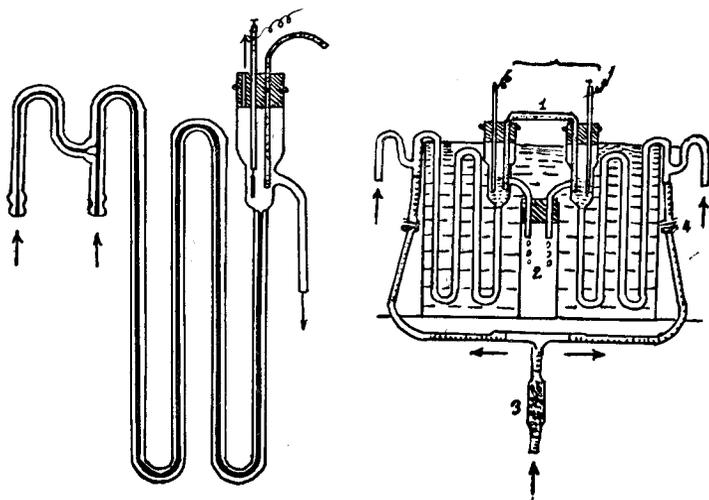


Fig. 1

f) *pH mètre*. — Le pH mètre utilisé est un instrument fabriqué par le firme Voiret-Prolabo. Il peut fonctionner comme pH mètre ou potentiomètre. La précision dans la mesure de pH est $\mp 0,015$.

Dosage de la teneur en CO du mélange de gaz, par la méthode classique d'anhydride iodique

Avant de commencer les essais au moyen de la méthode potentiométrique, la teneur en CO du mélange de gaz a été déterminée par la méthode d'anhydride iodique, choisie comme méthode de comparaison. Cette méthode exige, comme on a dit plus haut, un produit d'anhydride iodique parfaitement stable. C'est pourquoi le réactif a été minutieusement contrôlé avant les essais. Pour cela on a conduit de l'air exempt de CO sur l'anhydride iodique, à 150°C et constaté si une coloration bleue se forme dans la solution de l'iodure de potassium contenant une petite quantité d'amidon. Si on constate une coloration bleu, le réactif doit être déshydraté à nouveau à 230-240°C pendant 8 heures. Quand on a eu la conviction parfaite de la stabilité du réactif, on a commencé les essais. Les résultats d'analyse sont donnés dans le Tableau I.

Tableau I

No. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	Volume de gaz	Volume de gaz	Pression baromét.	t°C	CO %
1	1.12	1142 cm ³	684 mm	15°	0.0611 %
2	1.12	1142 »	684	»	0,0611
3	1.10	1142 »	684	»	0.0610
4	2.20	2×1142	684	»	0.0610
5	1.10	1142	684	»	0.0610

Dosage potentiométrique de l'oxyde de carbone

Principe. — L'air à analyser est passé d'abord sur une colonne d'anhydride iodique chauffé à 150° ∓ 1 ; L'iode libéré par l'oxydation de l'oxyde de carbone à CO₂, est absorbé dans le tetrachlorure de carbone et l'air contenant seulement du gaz carbonique est analysé suivant la méthode potentiométrique citée de Kauko. La teneur dosée en CO₂ de l'air, correspond

directement à la teneur en CO; car le gaz carbonique naturel de l'air, est absorbé pendant l'épuration de l'échantillon d'air.

Mode opératoire et essais. — On conduit le gaz ou l'air à analyser dans un train de tubes U contenant successivement de l'acide chromique, de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique, pour l'épuration de l'air des gaz nuisibles comme le gaz carbonique, les carbures d'hydrogène non saturés et la vapeur d'eau. L'air épuré est passé maintenant à travers une colonne d'anhydride iodique (I_2O_5) dans un tube U qui contient environ 50 gr. de réactif et chauffé à $150^\circ C$. Le gaz oxydé sortant du tube de catalyse est pris dans un flacon de lavage renfermant du tetrachlorure de carbone. L'iode libéré d'après l'équation suivante,



est complètement absorbé dans ce liquide. Le gaz sortant du flacon de tetrachlorure de carbone, vient dans un vase capillaire d'électrode, dans lequel il est en contact avec la solution de bicarbonate. Le long du parcours dans le tube capillaire, l'équilibre s'établit entre le gaz carbonique de l'air et la solution. La solution remplit la chambrette jusqu'à ce que le niveau de liquide atteint le tube d'écoulement. 5 à 10 minutes après le passage du gaz à analyser, on ajoute du quinhidrone dans la chambrette et on mesure le pH de la solution par rapport à une électrode de calomel saturé ou à la solution de Veibel contenant une électrode à quinhidrone. La mesure de pH doit être faite à constante

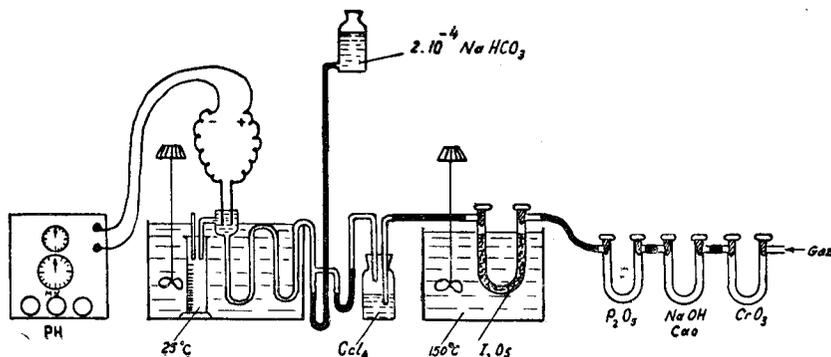


Fig. 2

température. Pour les essais faits par l'auteur, l'électrode de calomel a été utilisée comme électrode de référence et le quinhydrone employé était un produit pro analysi de Merck. Les mesures de pH ont été faites dans un thermostat de température 25°C (Fig. 2).

Le tableau II donne les résultats d'analyse obtenus au moyen de la méthode potentiométrique.

Tableau II
Résultats d'analyse du mélange d'azote-CO

No.	t°C	Pression Baromét.	pH	CO %	Valeur moyenne
1	25	682 mm	7.25	0.065	
2	»	683 »	7.25	0.065	
3	»	684	7.23	0.067	
4	»	682	7.25	0.065	
5	»	684	7.21		0.036
6	»	682	7.25	0.065	
7	»	683	7.25	0.065	
8	»	683	7.22	0.068	
9	»	684	7.23	0.067	

Le calcul des résultats ont été faits d'après l'équation (1):

$$\text{Log } P = -\text{pH} + \text{Log} (\overline{\text{Na}^+} + \overline{\text{H}^+} - \overline{\text{OH}^-}) + \text{Log} \frac{f}{K_s K_0}$$

Comme la concentration de la solution de bicarbonate est $2 \cdot 10^{-4}$ et que la pression partielle du gaz carbonique formé par l'oxydation de l'oxyde de carbone est très petite, le terme $\overline{\text{H}^+} - \overline{\text{OH}^-}$ peut être négligé; mettant la valeur $0.1194 \cdot 10^{-7}$ pour $K_s \cdot K_0$ [16], et la valeur $-\text{Log } f = 0.222$ donnée par Güntelberg et Schiödt [17] pour coefficient d'activité de la solution de bicarbonate de l'intensité ionique $\mu = 0.1$, l'équation ci-dessus prend la forme simple:

$$(5) \quad \text{Log } P = -\text{pH} + 4.00 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Cette formule donne la pression partielle de l'oxyde de carbone et par conséquent la teneur en CO du mélange de gaz doit être calculée, en tenant compte de la pression atmosphérique, d'après la relation suivante:

$$\text{CO \%} = \frac{P \cdot 100}{B - P_{\text{H}_2\text{O}}} \times 760$$

P: pression partielle en atm. calculé par (5),

B: pression barométrique en mm Hg.

$P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de vapeur d'eau à la température considérée.

Les mesures de pH ont été faites avec une précision de $\pm 0,015$. Alors l'erreur commise dans la mesure de pH est calculée comme suit:

$$\text{Log } P = -\text{pH} + 4.00$$

$$d \log P = d \text{pH}$$

$$d \ln P = 2.3 d \text{pH}$$

$$\frac{dP}{P} = 2.3 d \text{pH}$$

$$d \text{pH} = 0.015$$

$$\frac{dP}{P} = 2.3 \times 0.015 = 3.5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{l'erreur relative: } \mp 3.5 \%$$

Alors, le dosage de l'oxyde de carbone pour la teneur 0.066, peut être fait avec une précision de $0.066 \times 0.035 = \mp 0.0023$. Les valeurs du tableau V sont justes dans les limites d'erreur.

La méthode potentiométrique est tout à fait satisfaisante pour le dosage des teneurs dangereuses de l'oxyde de carbone dans l'air. Cependant, il est possible d'augmenter beaucoup la précision de la méthode, pour être appliquée dans les travaux scientifiques, en se servant d'un potentiomètre de grande précision. Par exemple l'électromètre de Lindemann [18] permet de mesurer la différence de potentiel à 0.1 mv près, ce qui correspond à une précision de $\text{pH} \mp 0.002$. Alors, l'erreur relative est égale à $0.002 \times 2.3 = 0.46 \%$.

Le catalyseur d'oxydation employé ne doit pas nécessairement être stable; car l'iode libéré soit par la réaction d'oxydation, soit par la décomposition spontanée du produit, est absorbé complètement dans le tetrachlorure de carbone et n'exerce pas une action nuisible sur le dosage de l'oxyde de carbone. Alors, l'anhydride iodique commercial peut être employé. Comme on va

voir plus tard, il peut aussi être remplacé par un autre qui agit à la température ordinaire.

Dosage colorimétrique de l'oxyde de carbone

Le principe de cette méthode est presque le même que celui de la méthode potentiométrique. Seulement la mesure de pH est faite par la méthode colorimétrique. A cet effet, on peut donner deux procédés :

1° Procédé sans colorimètre,

2° Procédé avec colorimètre.

On a travaillé avec le premier procédé, pour que la méthode soit plus simple et plus pratique.

Pour la mesure de pH, une série de solutions tampons a été préparée avec du phosphate monopotassique (KH_2PO_4) et du phosphate disodique ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), pro analysi de Merck. Pour cela, on a dissous 9.08 gr. de KH_2PO_4 dans un litre d'eau distillée et 23.90 gr. de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau distillée. La série de solutions tampons du tableau III, est préparée à partir des deux solutions.

Tableau III

Sol. A (KH_2PO_4)	Sol. B (Na_2HPO_4)	pH	Sol. A	Sol. B	pH
8.0	2.0	6.24	4.5	5.5	6.89
7.5	2.5	6.85	4.0	6.0	6.98
7.0	3.0	6.47	3.5	6.5	7.07
6.5	3.5	6.55	3.0	7.0	7.17
6.0	4.0	6.64	2.5	7.5	7.27
5.5	5.5	6.72	2.0	8.0	7.38
5.0	5.0	6.81	1.5	8.5	7.55
			1.0	9.0	7.78

Cette série de solutions tampons, permet de mesurer le pH avec une précision d'environ ± 0.05 . Pour la coloration des solutions, on a utilisé une solution alcoolique de bleu de bromothymol 0.25 %, comme indicateur. On ajoute 0.5 cm^3 d'indicateur dans un volume de 50 cm^3 de chaque solution tampon. Les nuances de couleur formés par l'addition de la solution d'indicateur dans les solutions tampons, peuvent être distinguées à l'oeil nu.

Le dosage de l'oxyde de carbone a lieu dans le même dispositif que celui de la méthode potentiométrique (Fig. 2). Seulement le pH mètre est éliminé et au lieu de celui-ci, un tube colorimétrique est lié au tube d'écoulement dans lequel se verse la solution de bicarbonate saturée avec du gaz examiné. La chambrette du vase capillaire d'électrode est fermée avec un bouchon portant un thermomètre. On n'a pas besoin d'un thermostat pour la mesure de pH; car les solutions tampons et la solution de bicarbonate dont le pH est à mesurer, se trouvent à la même température ambiante. Mais dans ce cas, il est nécessaire de faire une correction de température dans le calcul de la pression partielle d'après la formule:

$$-\log P = \text{pH} - 3.871 - 0.0057 t \quad (\text{Kauko et Uotila})$$

Le pH de la solution de bicarbonate (2.10^{-4} M NaHCO_3 et 0.0698 M KCl par litre) équilibrée avec du gaz, est déterminée par la comparaison de la couleur formée avec les couleurs des solutions tampons. Cette couleur vire du vert au bleu, à mesure que le pH varie de 6.24 à 7.73. Les nuances sont distinguées à l'oeil nu. Pour les mesures de précision, il faut se servir d'un colorimètre photoélectrique.

Mode opératoire. — Pour déterminer la teneur en CO d'un mélange de gaz ou de l'air, le gaz à analyser est conduit sur le catalyseur d'oxydation (anhydride iodique) chauffé à 150° dans un bain d'huile, après être épuré au moyen du train de tubes U contenant tour à tour de l'acide chromique, de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique. Après l'oxydation de l'oxyde de carbone contenu dans le gaz examiné, l'iode entraîné est absorbé dans le tetrachlorure de carbone comme auparavant et le gaz est mis en contact avec la solution de bicarbonate contenant 0.5 cm^3 de solution d'indicateur par 50 cm^3 de sol., dans un vase capillaire d'électrode, dans la chambrette duquel, la solution se rassemble. Quand le niveau du liquide arrive le tube d'écoulement, il commence à s'écouler dans le tube colorimétrique lié. Pour la comparaison de la couleur fournie, il faut attendre 5 à 10 minutes, pour qu'elle reste invariée. Le tube contenant la solution de bicarbonate ne doit pas être agité, pendant la comparaison de la couleur fournie avec la série de tubes colorimétriques contenant des solutions tampons colorées. Le bouchon du tube doit porter un tube capillaire pour le dégagement du gaz

examiné. La température de la solution, la pression atmosphérique doivent être notées.

Les résultats obtenus au moyen de la méthode colorimétrique sont donnés dans le tableau IV.

Tableau IV

No.	t°C	Pression		pH	CO %
		Atmosphé.	mm		
1	25	688	mm	7.27	0.0631
2	>	>		7.25	0.0676
3	>	>		7.27	0.0631
4	>	684		7.25	0.0676
5	>	>		7.25	0.0676
6	>	688		7.23	0.0692

valeur moyenne: 0.065 %

Les résultats du tableau IV, sont calculés d'après l'équation donnée ci-dessus. Par la comparaison des résultats, avec ceux de la méthode potentiométrique, on peut voir facilement la concordance. Mais dans ce cas l'erreur commise dans la mesure de pH est un peu plus haute. Si on accepte que la mesure de PH se fait au moyen des solution tampons, avec une précision de ∓ 0.05 , l'erreur commise est:

$$\frac{dP}{P} = 2,3 \times 0.05 = 11.5 \cdot 10^{-2} \quad \text{ou}$$

$$\mp 11.5 \% .$$

Alors la précision des résultats est ∓ 0.007 . Les valeurs du tableau IV sont dans les limites d'erreur. La méthode colorimétrique développée pour le dosage de la teneur en CO de l'air, est une méthode très simple et satisfaisante pour déceler et estimer les teneurs dangereuses de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère des mines, des usines de métallurgie et d'autre lieux. Pour donner plus de simplicité et de maniabilité à la méthode colorimétrique, il est possible de remplacer l'anhydride iodique, par Hopcalite qui agit à la température ordinaire. Dans ce cas le bain d'huile qui chauffe le catalyseur, est éliminé et le dispositif devient portatif.

Dissociation première de l'acide carbonique

Les résultats de la méthode potentiométrique, aussi bien que la méthode colorimétrique, sont calculés, en acceptant la valeur $3,5 \cdot 10^{-7}$ pour la constante de dissociation première de l'acide carbonique (K_s). Cette constante peut être déterminée par la même expérience que le dosage de CO_2 . Dans ce cas il est nécessaire de savoir exactement la teneur en CO_2 du gaz analysé. En effet, considérons l'équation (1) :

$$\text{Log } P = -\text{pH} + \text{Log} (s + \text{H}^+ - \text{OH}^-) + \text{Log} \frac{f}{K_s \cdot K_0}$$

d'où, par une opération de calcul, on a :

$$\text{Log } K_s = -\text{Log } P - \text{pH} + \text{Log} (s + \text{H}^+ - \text{OH}^-) + \text{Log} \frac{f}{K_0}$$

D'après cette équation, la constante K_s peut être calculée, en mesurant le PH de la solution de bicarbonate de soude, si les constantes f , K_0 , et la pression partielle du gaz carbonique, sont connues.

Cette méthode et d'autres ont été appliquées plusieurs fois par Y. Kauko^[19], Kauko et Carlberg^[20] et Kauko et Helli Elo^[21], pour la détermination de la constante de dissociation première de l'acide carbonique et on a trouvé toujours la même valeur, $3,5 \cdot 10^{-7}$, utilisée dans le calcul des résultats de nos essais. Cette valeur est un peu différente de celle donnée par la littérature américaine. Alors, il serait intéressant de calculer encore une fois, cette constante, en faisant usage des valeurs de la première série d'essais (Tableau I). En utilisant l'équation donnée en fonction de K_s et mettant les valeurs des constantes dans l'équation, cette constante est calculée à partir des résultats du tableau I, on a la valeur suivante pour constante de dissociation de l'acide carbonique :

$$\text{Log } K_s = -\text{Log } P - \text{pH} + \text{Log } s + \text{Log } f - \text{Log } K_0$$

($\text{H}^+ - \text{OH}^-$) négligeable près de s ;

$$\text{Ici, } P = 5,3 \times 10^{-4} \text{ atm. (correspondant 0,061 \% de CO)}$$

$$\text{pH} = 7,25; s = 2 \cdot 10^{-4}; -\text{Log } f = 0,222, K_0 = 0,0341$$

Mettant les valeurs dans l'équation, on a :

$$\underline{K_s = 3,7 \cdot 10^{-7}}$$

Cette valeur n'est pas différente de celle donnée par Y. Kauko.

Méthode différentielle appliquée pour le dosage de l'oxyde de carbone

La méthode différentielle peut aussi être adaptée pour le dosage de la teneur en CO d'un mélange de gaz. Pour cela, on a besoin d'un mélange de gaz dont la teneur en CO₂ est exactement connue; à cet effet, on a utilisé de l'air atmosphérique dont la teneur en CO₂ varie peu; Pour s'assurer de la teneur en CO₂, on a analysé l'air atmosphérique d'après la méthode P e t o n k o f e r [22] et la méthode potentiométrique.

Pour l'exécution des essais, les deux vases capillaires d'électrode contenant les électrodes à quinhydrone, sont prolongés dans un thermostat et on mesure la force électromotrice de l'élément dans 5 minutes après le passage du gaz à analyser. On note les valeurs lue. La différence de potentiel mesurée ne reste invariée après l'institution de l'équilibre que pour un temps d'environ 5 minutes. A la fin, elle commence à diminuer. Cette anomalie, qui a été aussi constatée par Y. K a u k o et A. A i r o l a [23], est causée par l'oxydation du quinhydrone par l'oxygène de l'air. Car, on conduit dans l'un des vases d'électrode le mélange Azote-CO, mais dans l'autre de l'air atmosphérique. Alors, dans le dernier vase d'électrode le quinhydrone est oxydé, tandis que dans l'autre il ne l'est pas, ce qui engendre une différence de potentiel, et dérange la mesure.

Le tableau V donne les valeurs lues avant que l'oxydation commence. On voit qu'il est difficile à lire les valeurs justes. Mais on peut écarter cette source d'erreur, en ajoutant du quinhydrone après l'institution de l'équilibre, et lisant tout de suite la force électromotrice. Un autre moyen est d'utiliser le mélange d'azote-CO₂, au lieu de l'air.

Tableau V

No.	t°C	E (mv)	CO %
1	25°	11.0	0.0614
2	»	11.5	0.0627
3	»	11.0	0.0614
4	»	11.5	0.0627
5	»	10.5	0.0603

Le calcul des teneurs en CO est fait d'après l'équation (2):

$$\text{Log } \frac{P_x}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{F}{2.303 RT} E$$

Ici, le rapport des pressions partielles peut être remplacé par le rapport des teneurs; alors on a:

$$\text{Log } \frac{x \%}{0.04\%} = \frac{E}{0.059}$$

$x \%$: teneur en CO du gaz,

0.04 % : teneur en CO₂ de l'air (déterminé d'après les méthodes Pettenkofer: 0.040; Kauko: 0.038).

E: f.é.m. de l'élément formé.

Conclusion

1 — Trois méthodes de dosage de l'oxyde de carbone, ont été développées par le présent travail:

a) Méthode potentiométrique: Elle est basée sur la mesure potentiométrique du pH d'une solution très diluée de bicarbonate de soude en équilibre avec le gaz épuré et oxydé.

b) Méthode colorimétrique: Elle ne diffère de la précédente que, par la mesure du pH de la solution. Mais elle est plus simple et pratique.

c) Méthode différentielle: Cette méthode est basée sur la comparaison des pressions partielles de CO₂ de deux mélanges de gaz, dont l'un est choisi comme étalon. La première étape de la méthode, est l'épuration de l'air à analyser et l'oxydation de l'oxyde de carbone présente, tout comme dans les méthodes précédentes. Ensuite, on forme un élément de concentration à gaz, avec l'air oxydé et le gaz étalon (dont la teneur en CO₂ est exactement connue). Les deux gaz sont passés dans la même solution de bicarbonate, mais dans deux vases d'électrode, en communication l'un avec l'autre, au moyen d'un pont de KCl à agar-agar. Après l'institution de l'équilibre, on mesure la f.é.m., en se servant des électrodes à quinhydrone, d'où on calcule la teneur en CO de l'air analysé.

2 — Le principe des méthodes développées, peut être étendu au dosage des gaz de combat et d'autres matières organiques,

dans l'air, à condition, que l'on ait des oxydants quantitatifs, agissant à la température aussi basse que possible.

3—La valeur donnée par Y. Kauko et ses collaborateurs, pour la constante de dissociation première de l'acide carbonique a été confirmée.

«L'auteur considère comme un devoir très agréable d'exprimer ses sentiments de gratitude et de remerciements, au Prof. Dr. Y. Kauko, qui lui a tracé le chemin qu'il devait suivre et au Chimiste-major C. Göksan, directeur du Laboratoire où le présent travail a été fait.,»

Bibliographie

- [1] Vandaveer, F. E. et Gregg, R.C., Ind. Eng. Chem., 1929, 20, 129
Furman, N.H., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th Ed.
- [2] Christman, Block and Schulz, Ind. Eng. Chem., 1937, 28, 153
- [3] Bureau of Standards, Rept. of Investigations, 1923, 2486
- [4] Cole, J.W., Salsbury, J.M., and Yöe, H., Anal. Chim. Acta 1948, 2, 115
- [5] Lindsey, C. H. and Yoe, J. H., Anal. Chim. Acta, 1948, 2, 127
- [6] Luft, K. F., Z. für Technische Physik, 1943, 97
- [7] Kauko, Y., Z. für Angew. Chem., 1934, 47, 164
- [8] Hoover, C. R., Lamb, A.B. Ind. Eng. Chem. 1920, 11, 216
- [9] Lamb, A. B., Bray, W.C., and Frazer, Ind. Eng. Chem., 1921, 12, 218
- [10] Merrill and Scalion, J. Am. Chem. Sc., 1921, 43, 1982
- [11] Kauko, Y. loc. cit.
- [12] Kauko, Y., und Carlberg, J. Z. Anorg. Alg. Chem., 1935, 223
- [13] Kauko und Uotila, Yli, T., Suomen Kemislehti, 1936, 13,2
- [14] Lamb, Bray und Frazer, loc. cit.
- [15] Kauko, Y., Z. für Angew. Chem., 1935, 48, 539
- [16] Kauko, Y., Sartyek ur IV A, 1949 :2
- [17] Güntelberg und Schiödt, Z. Physik, Chem. 1932 135 393
- [18] Kauko Y. und Airola, A., Z. Physik Chem., 1937, 437
- [19] Kauko, Y., Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Serie A XLI No.9
- [20] Kauko, Y, und Carlberg, J., Z. Physik. Chem., 1935, 141
- [21] Kauko, Y. und Elo, H. Z. Physik. Chem., 1939, 211
- [22] Pettenkofer, Kurzes Lehrbuch der Anal. Chem., von Treadwell, 1923,511
- [23] Kauko, Y. und Airola, A. loc. cit.

(Manuscrit reçu le 28.4.1954)

Communications de la Faculté des Sciences
de l'Université d'Ankara

Fasc. 1

Tome IV, Série B

Table des Matières

	<u>Page</u>
B. V. ENÜSTÜN : Statistical Thermodynamics of Binary Azeotropes	1
SÜREYYA AYBAR : Über die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure	22
M. İÇEL : Dosage rapide de l'oxyde de carbone dans l'air à l'aide de mesure de pH	33