

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 476 844

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 03896

(54) Procédé d'analyse, au moyen d'un réactif coloré, de préférence le diéthyl-paraphénylène-diamine, des formes libres des halogènes en solution dans l'eau en présence de stabilisant, et sans interférence des formes combinées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). G 01 N 31/22.

(22) Date de dépôt..... 22 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : SAUNIER Bernard et DERREUMAUX Antoine, résidant en France.

(72) Invention de : Bernard Saunier et Antoine Derreumaux.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Moutard,
9, square Copernic, résidence Iéna, 78150 Le Chesnay.

L'invention se rapporte à l'analyse chimique, au moyen du diéthyl-p-paraphénylène-diamine (DPD), d'une solution contenant soit du chlore sous la forme libre (HOCl + chlore potentiel), soit du brome sous forme libre (HOBr + brome potentiel), soit
5 un mélange des deux, ainsi que leurs formes combinées, en présence de stabilisant.

Le chlore est quelquefois ajouté pour le traitement des eaux, en particulier dans les piscines, sous la forme de chlorocyanurates. Le dichloroisocyanurate de sodium $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Na}$, aussi
10 appelé familièrement DCCNa, et l'acide trichloroisocyanurique $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, aussi appelé familièrement ATCC, sont les deux composés utilisés. Quelquefois, on continue à utiliser du chlore gazeux, de l'hypochlorite de sodium ou de l'hypochlorite de calcium et on ajoute, pour stabiliser le chlore, de l'acide isocya-
15 nurique, aussi appelé scientifiquement, triazine-s-trione. La stabilisation du chlore permet de ralentir considérablement sa disparition face aux rayons solaires, ce qui est un résultat intéressant en particulier pour le traitement des eaux de piscines.

20 Dans les eaux douces, exemptes de bromures, le chlore en présence d'acide isocyanurique, ou le chlore ajouté sous forme de chlorocyanurates, se dissocie en plusieurs formes qui se maintiennent en équilibre dans l'eau, suivant : le pH, la concentration en chlore total et la concentration en acide isocyanu-
25 rique. Parmi ces formes de chlore, on note la présence d'acide hypochloreux HOCl , de l'ion hypochlorite OCl^- , de certains chlorocyanurates ionisés rapidement dissociables, et d'autres chlorocyanurates très stables réagissant comme le chlore combiné.

Les méthodes actuelles de mesure du chlore libre et, en
30 l'occurrence, celle au DPD, ne permettent pas de séparer la fraction libre du chlore en présence d'acide isocyanurique. Le chlore contenu dans les chlorocyanurates interfère. Ceci explique que l'activité germicide du chlore libre, mesuré en présence d'acide cyanurique, soit plus faible que celle mesurée en son absence.

35 Dans les eaux de mer, ou dans les eaux douces contenant des concentrations appréciables en bromure, par exemple une eau de piscine ayant été préalablement bromée, le chlore en présence

- 2 -

d'acide isocyanurique, ou le chlore ajouté sous forme de chlorocyanurates, se combine partiellement aux bromures pour donner du brome, lequel se combine à son tour avec l'acide isocyanurique pour donner des bromocyanurates. On obtient donc un mélange réactionnel très complexe, constitué : de brome libre (HOBr et brome potentiel), et de chlorocyanurates stables. La coexistence du chlore libre et du bromure n'est pas possible, le premier réagissant très vite sur le second pour former du brome. Ceci explique l'absence du chlore libre dans le mélange réactionnel.

10 Les méthodes actuelles de mesure du brome et, en l'occurrence, celle au DPD, ne permettent pas de séparer la fraction libre du brome en présence d'acide isocyanurique. Le chlore contenu dans les chlorocyanurates et le brome contenu dans les bromocyanurates interfèrent; aussi observe-t-on que l'activité germicide du brome libre, mesurée en présence d'acide isocyanurique, est beaucoup plus faible que celle mesurée en son absence.

On a coutume de parler des formes libres et combinées des halogènes. Par chlore libre, on entend la somme de l'acide hypochloreux et du chlore potentiel. En absence d'acide isocyanurique stabilisateur, le chlore potentiel est essentiellement constitué d'ion hypochlorite OCl^- ; en présence d'acide isocyanurique stabilisateur, le chlore potentiel est constitué de l'ion hypochlorite OCl^- et de la partie chlorocyanurate ionisée, rapidement dissociable. On rappellera que l'acide hypochloreux est l'oxydant le plus puissant contenu dans la solution; dès qu'il est consommé par réaction d'oxydo-réduction, son équilibre avec le chlore potentiel commande qu'il en soit à nouveau formé, à partir du chlore potentiel, et ceci jusqu'à épuisement du chlore potentiel. En absence d'acide isocyanurique, OCl^- constitue le réservoir de chlore, en particulier pour les pH les plus alcalins; en présence de stabilisants, la fraction chlorocyanurate ionisée facilement dissociable constitue aussi le réservoir de chlore et doit être incluse dans la mesure du chlore libre. Les mêmes considérations sont applicables au brome.

35 Dans les eaux dépourvues de bromures, et en l'absence de chlorocyanurates et d'acide isocyanurique, la fraction de chlore libre, présente sous forme d'acide hypochloreux, peut être calculée à partir des constantes de dissociation, une fois

connus le pH et la teneur en chlore libre. Cette approche est essentielle, car c'est l'acide hypochloreux qui est le désinfectant et non le chlore libre. En présence d'acide isocyanurique, ou lors d'utilisation de chlorocyanurates, la fraction de chlore libre présente sous forme d'acide hypochloreux peut aussi être calculée à partir des constantes de dissociation, une fois connus le pH, la concentration en chlore libre et celle en acide isocyanurique. Avec le brome, le calcul de l'acide hypobromeux n'est pas possible, car les constantes de dissociation des bromo-
5 cyanurates ne sont pas connues. Cependant, la connaissance du brome libre constitue un progrès considérable car, aux pH des eaux de piscines, il est probable que les coefficients de dissociation soient tels que le pourcentage de l'acide hypobromeux dans la fraction de chlore libre soit assez constant.

15 Suivant l'invention, pour mesurer la teneur en halogène libre d'une solution contenant en outre des formes combinées des halogènes, en présence d'acide isocyanurique jouant le rôle de stabilisant, deux analyses sont effectuées au moyen du procédé DPD, la première tout à fait classique, fournissant la teneur en chlore total (ou en halogène total) et la seconde, effectuée sur une solution préalablement traitée au moyen d'un composé chimique qui réagit sélectivement sur le chlore libre (ou sur le brome libre) pour le transformer en chlorures (ou en bromures), fournissant le chlore combiné (ou les halogènes combinés), la différence entre les résultats de ces deux analyses
25 fournissant la teneur en chlore libre (ou en halogène libre).

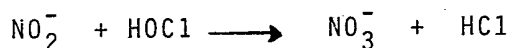
Suivant un mode d'exécution préféré, ledit composé est un nitrite.

D'autres particularités, ainsi que les avantages de l'invention, apparaîtront clairement à l'aide de la description ci-après.

On prélève 10 ml d'une eau de piscine chlorée et stabilisée avec de l'acide isocyanurique. On prépare des pilules contenant chacune 0,01 mg de Na NO_2 solide, pastillées à l'aide d'un adjuvant classique. De telles pilules sont capables de détruire le chlore libre dans 10 ml d'une solution en contenant au maximum 10 mg/l, ce qui correspond à une concentration supérieure à celle qui sera rencontrée dans la pratique. Cette destruction
35

- 4 -

s'effectue suivant la réaction :



qui montre que le chlore libre est transformé en chlorure.

Le procédé DPD, appliqué à l'échantillon d'eau chlorée
5 ainsi traité, consiste à mesurer, au spectrocolumètre, la teneur en chlore dudit échantillon. Cette mesure donne la teneur en chlore combiné total, avec l'usage de la pilule DPD n° 4, ou avec l'addition de DPD et d'iodure de potassium.

Une autre mesure, effectuée sur un échantillon identique,
10 que, mais non traité au nitrite, donne la teneur en chlore total. La différence entre ces deux mesures donne la teneur en chlore libre.

On notera que, dans une eau de piscine chlorée, c'est-à-dire en présence d'azote d'origine organique, le chlore combiné
15 se présente pratiquement exclusivement sous la forme de chloramines organiques, si bien que c'est la teneur en chlore libre qui intervient à titre principal dans l'activité germicide.

Il convient de souligner qu'une mesure différentielle de ce type a déjà été proposée pour l'analyse de la teneur en chlore
20 libre d'une solution. Toutefois, l'application d'un tel procédé à l'analyse de la teneur en chlore libre, en présence d'acide isocyanurique, n'était nullement évidente, l'homme du métier n'ayant jamais envisagé, jusqu'ici, la possibilité de distinguer le chlore libre du chlore combiné sous forme de chlorocyanurates;
25 en effet, dans l'application classique du procédé DPD à l'analyse de la teneur en chlore, on obtient en fait la teneur de la solution en chlore libre chaque fois qu'elle ne contient, outre le chlore libre, que des chloramines minérales, celles-ci, contrairement aux chlorocyanurates n'intervenant pas dans la mesure.

30 Le procédé qui vient d'être décrit est d'une mise en oeuvre très simple et permet d'agir avec précision sur l'activité germicide du chlore libre dans une eau de piscine stabilisée avec de l'acide isocyanurique ou utilisant du chlore obtenu à partir de chlorocyanurates.

35 Une autre application, particulièrement intéressante, de ce procédé, concerne l'analyse des eaux de mer chlorées avec les chlorocyanurates.

On sait que la chloration d'eaux contenant des bromures, en quantités supérieures à quelques mg/l, par exemple la chloration des eaux de mer, engendre la formation de brome libre, et de formes combinées du chlore et du brome avec les matières azotées présentes dans l'eau. Le chlore réagit avec les bromures suivant la réaction :



Il est connu que cette réaction dans les conditions existantes dans les eaux de mer (bromures en concentration de 60 mg/l; pH = 8,2; température supérieure à 5°C) est complète en moins de quelques secondes. Dans ces conditions, lors de la chloration des eaux de mer avec des chlorocyanurates, les formes oxydantes en présence sont le chlore combiné, le brome combiné, le brome libre.

Le procédé décrit permet, dans une eau contenant des chlorocyanurates, des bromocyanurates et du brome libre, de mesurer, d'une part, la teneur totale en substances oxydantes et, d'autre part, après réaction sélective du nitrite sur le brome libre, la teneur en chloramines et bromamines. La différence de ces deux mesures donne la teneur en brome libre, qui détermine l'activité germicide.

En pratique, on peut également préparer des pilules contenant 0,1mg de Na NO_2 et les utiliser avec des échantillons de 100ml d'eau à analyser.

Dans les applications de laboratoire, on pourra avoir recours au procédé connu sous le nom de "DPD - FAS", qui consiste, après addition de diéthyl-p-paraphénylène-diamine à l'eau à analyser, à en faire disparaître la coloration rose qui se manifeste en présence du chlore, au moyen de sulfate ferreux d'ammonium, la quantité de ce réducteur ajoutée pour faire disparaître la coloration mesurant la teneur en chlore.

Le procédé de l'invention consiste, comme ci-dessus, à effectuer deux mesures, dont l'une sur un échantillon traité avec un nitrite, et à prendre la différence entre ces deux mesures. Dans ce cas, on utilisera une solution de NaNO_2 , obtenue en dissolvant 10g de NaNO_2 par litre d'eau.

A titre de variante, à la place du diéthyl-p-paraphénylène-diamine, un autre réactif coloré, tel que l'orthotoluidine ou la syringaldazine, pourrait également être utilisé.

REVENDECATIONS

1. Procédé de mesure de la teneur en halogène libre d'une solution contenant en outre des formes combinées des halogènes, en présence d'acide isocyanurique jouant le rôle de stabilisant, comportant une analyse de l'halogène total par addition d'un réactif coloré, à un échantillon de la solution, suivie d'une mesure colorimétrique ou d'un titrimétrie effectuée au moyen d'une liqueur réductrice qui fait disparaître la coloration, caractérisé par une analyse supplémentaire effectuée sur un autre échantillon de la solution après traitement au moyen d'un composé chimique qui réagit sélectivement sur le brome libre ou le chlore libre, pour le transformer en bromures ou en chlorures et par la détermination de la différence entre l'analyse de l'halogène total et de l'analyse supplémentaire, pour obtenir la teneur en halogène libre.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé chimique est un nitrite.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit nitrite est utilisé à l'état solide et sous la forme de pilules, ou à l'état liquide et sous la forme d'une solution.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit réactif coloré est le diéthyl-p-paraphénylène-diamine.
5. Procédé de détermination de l'activité germicide du chlore libre dans une eau de piscine stabilisée avec de l'acide isocyanurique ou utilisant du chlore obtenu à partir de chlorocyanurates, caractérisé en ce que la teneur en chlore libre est mesurée à l'aide du procédé selon l'une des revendications 1 à 4.
6. Procédé de détermination de l'activité germicide du brome libre dans une eau de mer chlorée avec des chlorocyanurates, caractérisé par la mesure de la teneur en brome libre, effectuée à l'aide du procédé selon l'une des revendications 1 à 4.