

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 472 751

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 27879

(54) Procédé de mesure séparée de la teneur en ozone et/ou en b oxyde de chlore et, éventuellement, en chlorite et autres oxydants résiduels d'une solution.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). G 01 N 27/46.

(22) Date de dépôt..... 13 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(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.

Dans le brevet français déposé le 17 Décembre 1976 sous le n° 76.39204 pour : "Procédé et appareil de mesure ampérométrique de la teneur en chlore libre d'une solution", les Demandeurs ont proposé un procédé qui permet de mesurer séparément la teneur en chlore libre et en chlore combiné dans une solution. Ce procédé consiste éventuellement à effectuer une première analyse au moyen d'une méthode classique qui donne la teneur en chlore total, 5 avantagereusement la méthode ampérométrique, sur un échantillon non traité, et une deuxième analyse, sur un échantillon préalablement traité au moyen d'un composé chimique, avantagereusement un nitrite, 10 qui réagit sélectivement sur le chlore libre pour le transformer en chlorure, la différence entre les résultats de ces deux analyses donnant la teneur en chlore libre.

Dans le traitement des eaux, en particulier des eaux 15 potables, au moyen de chlore, de bioxyde de chlore et d'ozone, diverses associations d'oxydants résiduels peuvent se présenter dans l'eau à la fin du traitement et il serait intéressant de pouvoir en mesurer séparément la teneur afin de mieux contrôler le traitement.

20 La présente invention a pour objet un procédé qui permet d'effectuer une telle mesure séparée, chaque fois que l'eau à analyser contient au moins de l'ozone ou du bioxyde de chlore et d'autres oxydants résiduels.

Suivant l'invention, ce procédé consiste à effectuer une 25 première analyse sur un échantillon non traité et au moins une deuxième analyse, sur un échantillon préalablement traité soit au moyen de glycine, qui détruit sélectivement l'ozone et qui transforme, s'il est présent, le chlore libre en chlore combiné, soit au moyen d'un nitrite qui élimine le bioxyde de chlore en 30 même temps que le chlore libre éventuel.

La première analyse donne la teneur en oxydant résiduel total et la seconde, la teneur en oxydant résiduel, ozone exclus. La différence donne donc la teneur en ozone, s'il n'y a pas de chlore libre dans la solution. En cas de présence de chlore libre, 35 il faut effectuer une analyse supplémentaire sur un échantillon préalablement traité au nitrite, qui réduit sélectivement le chlore libre.

Les diverses applications de l'invention apparaîtront clairement à la lumière de la description ci-après :

40 Exemple 1 :

Pour l'analyse d'une solution contenant du chlore libre, des chloramines et de l'ozone, on procède de la manière suivante :

On utilise trois analyseurs ampérométriques en parallèle, fonctionnant avec addition d'iodure et tampon pH 4.0.

Le premier analyseur, dans lequel on introduit un échantillon non traité, donne la concentration totale en oxydant avec la lecture A. En amont du second analyseur on injecte du nitrite, qui détruit le chlore libre sans réagir avec l'ozone et le chlore combiné. Le second analyseur donne la lecture B. En amont du troisième analyseur, on injecte de la glycine, qui réduit l'ozone et transforme le chlore libre en chlore combiné. Le troisième analyseur donne la lecture C. Un calculateur effectue les différences : A - B, ce qui donne la concentration en chlore libre et (A - C), ce qui donne la concentration en ozone. Le calculateur affiche les valeurs suivantes : chlore libre, ozone et chlore combiné (donné par C + B - A). Couplé avec un pH-mètre, le calculateur donne en outre la concentration en acide hypochloreux.

Exemple 2

Pour l'analyse d'une solution contenant du chlore libre, des chloramines et du bioxyde de chlore, on procède de la manière suivante :

On utilise trois analyseurs ampérométriques en parallèle, les deux premiers fonctionnant avec addition d'iodure et de tampon pH 4.0. Le premier analyseur, dans lequel on introduit un échantillon non traité, donne la concentration totale en oxydant avec la lecture A. En amont du second analyseur et en assurant un temps de contact d'au moins 2 minutes on injecte du nitrite; ce composé réagissant avec le chlore libre et le bioxyde de chlore, on a alors la mesure du chlore combiné, soit la lecture B. En amont du troisième analyseur, on injecte un excès d'ion ammonium et un tampon à pH 7.0 qui transforme le chlore libre en chloramine et on obtient la lecture C, laquelle donne directement la concentration en bioxyde de chlore.

Un calculateur effectue la différence : A - B - C ce qui donne la concentration en chlore libre. Ce calculateur affiche les concentrations en chlore libre, en chlore combiné (lecture 2) et en bioxyde de chlore (lecture 3). S'il est couplé avec un pH mètre il calcule la concentration en acide hypochloreux et l'affiche.

Exemple 3

Pour l'analyse d'une solution contenant du chlore libre, des chloramines, du bioxyde de chlore et un chlorite, on procède de la manière suivante :

On utilise quatre analyseurs ampérométriques en parallèle, les deux premiers fonctionnant avec addition d'iodure et de tampon pH 4.0.

5 Les trois premiers analyseurs sont utilisés comme dans l'exemple 2. En amont du quatrième analyseur, on injecte une solution d'iodure et d'acide permettant d'abaisser le pH à 1,0 et on assure un temps de contact de 2 minutes avant l'arrivée dans l'analyseur. Ceci a pour effet d'éliminer le chlorite ce qui donne la lecture D.

10 La différence D - A donne la teneur en chlorite.

Exemple 4

Pour l'analyse d'une solution contenant de l'ozone et du bioxyde de chlore, on utilise deux analyseurs ampérométriques en parallèle avec ou sans addition d'iodure et de tampon pH 4.0.

15 Le premier, dans lequel la solution n'est pas traitée, donne la concentration totale en oxydant, avec la lecture A. En amont du second on injecte une solution de glycine, ce qui détruit l'ozone. Le second analyseur donne la lecture B, c'est-à-dire la concentration en bioxyde de chlore. Le calculateur effectue la différence : A - B ce qui donne la concentration en ozone.

Exemple 5

Pour l'analyse d'une solution contenant de l'ozone, du bioxyde de chlore et un chlorite, on procède de la manière suivante :

25 En plus des deux analyseurs décrits à l'exemple 4, on utilise un troisième analyseur en amont duquel on injecte une solution d'iodure et d'acide permettant d'abaisser le pH à 1,0 pendant 2,0 minutes. Le troisième analyseur donne la lecture C. Le calculateur détermine, en plus des concentrations d'ozone et 30 de bioxyde de chlore, la concentration de chlorite donnée par la différence : C - A.

Exemple 6

Pour l'analyse d'une solution contenant du chlore libre, des chloramines, de l'ozone et du bioxyde de chlore, on procède 35 de la manière suivante :

On utilise quatre analyseurs ampérométriques en parallèle, les trois premiers fonctionnant avec addition d'iodure et de tampon pH 4.0. Le premier analyseur donne la concentration totale en oxydant avec la lecture A. En amont du second, on injecte une solution de nitrite en ménageant un temps de contact

de 2 minutes avant l'entrée dans l'analyseur; on mesure alors les chloramines et l'ozone, soit la lecture B. En amont du troisième analyseur, on injecte une solution de glycine; on mesure alors le chlore libre, les chloramines et le bioxyde de chlore, soit la lecture C. En amont du quatrième analyseur, on injecte un excès d'ion ammonium, un tampon pH 7.0 et de la glycine : l'échantillon ainsi traité est analysé et donne la concentration en bioxyde de chlore, soit la lecture D. Le calculateur affiche les différences suivantes, en plus du bioxyde de chlore : ozone A - C, chlore libre : A - B - D, chloramines : B + C - A.

Exemple 7

Pour l'analyse d'une solution contenant du chlore libre, des chloramines, de l'ozone, du bioxyde de chlore et des chlorites, on procède de la manière suivante :

En plus des quatre analyseurs décrits à l'exemple 6, on utilise un cinquième analyseur, en amont duquel on injecte une solution d'iodure et d'acide permettant d'abaisser le pH à 1,0 pendant 2,0 minutes. Le cinquième analyseur donne la lecture E. Le calculateur détermine, en plus des concentrations des composés décrits à l'exemple 6, la concentration en chlorite à l'aide de la différence E - A.

On voit en définitive que le procédé de l'invention permet d'effectuer l'analyse séparée des teneurs en oxydants résiduels dans les associations les plus fréquentes de ceux-ci que l'on rencontre à l'issue des traitements de stérilisation des eaux.

Bien entendu, les analyses multiples décrites pourront être effectuées par d'autres méthodes connues, si l'on n'a pas besoin d'effectuer un contrôle continu.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'analyse séparée de la teneur en oxydants d'une solution qui contient de l'ozone, du bioxyde de chlore et un ou plusieurs oxydants résiduels, caractérisé en ce qu'il comporte deux ou plusieurs analyses, prises parmi les six types suivants : analyse sur un échantillon non traité, analyse sur un échantillon traité après injection d'un nitrite, analyse sur un échantillon traité après injection de glycine, analyse sur un échantillon traité après injection d'un excès d'ion ammonium et 10 d'un tampon amenant le pH à 7, analyse sur un échantillon traité par injection d'un iodure et d'un acide abaissant le pH à 1 et analyse sur un échantillon traité par injection d'ion ammonium en excès, d'un tampon établissant le pH à 7 et de glycine, et la détermination des différences entre les résultats de ces 15 analyses.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste, pour analyser une solution contenant du chlore libre, des chloramines et de l'ozone, à effectuer une première analyse sur un échantillon non traité de la solution, 20 une seconde analyse sur un échantillon préalablement traité avec un nitrite et une troisième analyse avec un échantillon préalablement traité avec de la glycine, et à déterminer la différence entre les résultats de la première et la seconde analyse pour obtenir la concentration en chlore libre et entre les résultats de la première et la troisième analyse pour obtenir la 25 concentration en ozone.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste, pour analyser une solution contenant du chlore libre, des chloramines et du bioxyde de chlore, à effectuer une première analyse sur un échantillon non traité de la solution, 30 une seconde analyse sur un échantillon préalablement traité avec un nitrite, pour obtenir la concentration en chlore combiné, une troisième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'un excès d'ion ammonium et d'un tampon établissant un pH de 7, pour obtenir la concentration en bioxyde de chlore, et à déterminer la différence entre le résultat de la première analyse et la somme des résultats de la seconde et de la 35 troisième analyse, pour obtenir la concentration en chlore libre.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste, pour analyser une solution contenant un chlorite en plus, du chlore libre, des chloramines et du b oxyde de chlore à effectuer une première analyse sur un échantillon non traité de la solution, une seconde analyse sur un échantillon préalablement traité avec un nitrite, pour obtenir la concentration en chlore combiné, une troisième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'un excès d'ion ammonium et d'un tampon établissant un pH de 7, pour obtenir la concentration en b oxyde de chlore, en outre une quatrième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'iodure et d'acide abaissant le pH à 1, et à effectuer la différence entre les résultats de la quatrième et de la première analyse, pour obtenir la concentration en chlorite.

15 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste, pour analyser une solution contenant de l'ozone et du b oxyde de chlore, à effectuer une première analyse sur un échantillon non traité de la solution et une seconde analyse sur un échantillon préalablement traité à la glycine, pour obtenir la concentration en b oxyde de chlore et à déterminer la différence entre les résultats de ces deux analyses pour obtenir la concentration en ozone.

20 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste, pour analyser une solution contenant un chlorite en plus de l'ozone et du b oxyde de chlore, à effectuer en outre une troisième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'un iodure et d'un acide abaissant le pH à 1 et à effectuer la détermination de la différence entre la troisième et la première analyses, pour obtenir la concentration en chlorite.

30 7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste, pour effectuer l'analyse d'une solution comportant du b oxyde de chlore en plus du chlore libre, des chloramines et de l'ozone, à effectuer en outre une quatrième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'un excès d'ammonium, d'un tampon établissant le pH à 7 et de glycine, de façon à obtenir la concentration en b oxyde de chlore, et à déterminer la différence entre les résultats de la première et de la troisième analyse, pour obtenir la concentration en ozone, entre les résultats de la première analyse et la somme des résultats de la deuxième et de la quatrième analyse, pour obtenir la

concentration en chlore libre, et entre la somme des résultats de la seconde et de la troisième analyse et celui de la première, pour obtenir la concentration en chloramines.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste, pour effectuer l'analyse d'une solution comportant des chlorites en plus du chlore libre, des chloramines de l'ozone et du bioxyde de chlore, à effectuer en outre une cinquième analyse sur un échantillon préalablement traité par injection d'une solution d'iodure et d'un acide abaissant le pH à 1 et à diminuer en outre la concentration en chlorites par différence entre les résultats de la cinquième et de la première analyse.