

Détermination des teneurs résiduelles en oxydants**NEUTRALISATION DES INTERFERENCES**
dans la méthode à la D.P.D. (Diéthyl-para-Phénylène Diamine)

Concerne toute analyse d'oxydant (chlore, brome, ozone, bioxyde de chlore, chlorocyanurate)

Résumé

Interférences du cuivre, du chrome, du manganèse, de la monochloramine et des bromo-cyanurates lors du dosage des oxydants par la DPD (Diéthyl-para-Phénylène Diamine).

Neutralisation de ces interférences par addition de Steadifac et d'EDTA (Ethylène-diamine-tétra-acétique).

Réactifs

- Steadifac en comprimés (plaquettes de dix) ou en solution (flacon compte gouttes de 30 ml)
- EDTA. en comprimés (plaquettes de dix) ou en solution (flacon compte gouttes de 30 ml)

I- GENERALITES

Les seules substances susceptibles de se trouver dans l'eau et pouvant interférer dans les dosages avec la DPD sont le cuivre, le chrome, l'oxyde de manganèse et les bromo-cyanurates.

De plus lors du dosage d'un oxydant par la DPD, même sans iode, en présence de monochloramine en excès (plus de 4 mg/l), sa décomposition lente produit une interférence qu'il y a lieu aussi de neutraliser.

II- INTERFERENCE DU CUIVRE DIVALENT (Cu²⁺)

Le cuivre divalent (Cu²⁺) n'interfère pas dans la mesure du "chlore libre" (pilule DPD n° 1), mais uniquement dans la mesure du "chlore total".

En effet, le cuivre divalent (Cu²⁺) oxyde l'iodure des réactifs DPD en contenant (pilules DPD n° 2, DPD n° 3 et DPD n° 4) avec libération d'iode et formation d'un précipité d'iodure cuivreux. L'iode, ainsi libéré, réagit avec la DPD en donnant une coloration rouge qui s'additionne à celle due au chlore, si c'est l'oxydant analysé.

De l'ETDA. est incorporé dans les réactifs au DPD pour éliminer par chélation l'interférence du cuivre jusqu'à 8,5 mg/l. Au-delà il est nécessaire d'ajouter une quantité complémentaire d'ETDA. proche de la stoechiométrie, par exemple 1 goutte de la solution précitée par fraction de 33 mg/l de cuivre à neutraliser.

III- INTERFERENCE DU MANGANESE ET DU CHROME HEXAVALENT

C'est le problème courant des eaux de surface en période de crues, lors des mesures du chlore résiduel, si l'on n'y pense pas.

La solution au problème posé par la présence de chrome et de manganèse consiste à développer la coloration dont ils sont responsables dans une seconde éprouvette qui est placée dans le compartiment gauche du comparateur.

1°) Principe

Les oxydants présents sont d'abord détruits par l'addition de Steadifac. La couleur obtenue par mise en solution de la DPD (pilule DPD n° 1) est alors uniquement due au manganèse et au chrome s'ils sont présents dans l'eau à analyser. Sinon, aucune couleur ne se développe dans l'éprouvette.

En plaçant l'éprouvette dans le compartiment gauche du comparateur, cette couleur vient se juxtaposer au voyant central du disque dont est équipé le comparateur.

L'utilisation du comparateur CIFEC permet alors de lire directement la teneur en oxydant exprimée en mg/l.

2°) Mode Opérateur

Prendre deux éprouvettes carrées propres, les rincer trois fois avec l'eau à analyser ainsi que leurs couvercles, puis introduire dans chacune 10 ml de cette eau.

a) **Première éprouvette** (à placer dans le **compartiment gauche** du comparateur)

Pour analyse du chlore, du brome, de l'ozone et du bioxyde de chlore, ajouter une goutte de Steadifac. Agiter pour homogénéiser, puis ajouter une pilule DPD n° 1. Dès sa dissolution, agiter à nouveau pour homogénéiser.

b) **Seconde éprouvette** (à placer dans le **compartiment droit** du comparateur)

Opérer comme l'indique le mode opératoire standard correspondant à l'oxydant analysé (chlore, brome, ozone ou bioxyde de chlore).

Nota 1 Dans le cas des eaux usées, il faut toujours faire un "blanc" avec le Steadifac lors de l'analyse des oxydants.

Nota 2 Aucune interférence du manganèse divalent (Mn^{2+}) avec la DPD n'a été observée jusqu'à une concentration de 10 mg/l de Mn^{2+} . Par contre l'interférence positive du manganèse tétravalent (Mn^{4+}) commence pour des teneurs très faibles en manganèse (de l'ordre de 0,03 mg/l). C'est le cas de l'oxyde de manganèse (MnO_2) qui est souvent présent dans les eaux de surface, surtout en période de crues.

Nota 3 L'interférence du chrome, en présence de chlore libre, est positive dès les plus faibles teneurs (inférieures à 0,1 mg/l en Cr^{6+}).

IV- INTERFERENCE DE LA MONOCHLORAMINE DANS LES MESURES DES TENEURS EN CHLORE LIBRE (DPD1)

1°) Principe

Cette interférence est à neutraliser lors de la mesure colorimétrique des oxydants réagissant avec la DPD en présence de plus de 4 mg/l de monochloramine. Par contre lors des mesures titrimétriques, il y a lieu de neutraliser cette interférence dès qu'il y a présence de chloramine. C'est l'un des avantages de la méthode colorimétrique ¹ sur la méthode titrimétrique ², ou encore des méthodes ampérométriques (analyseurs continus).

L'addition de Steadifac après développement de la couleur DPD empêche la libération de chlore libre par décomposition lente de la monochloramine.

En fait, l'addition de Steadifac dans ce cas détruit tous les oxydants encore présents n'ayant pas réagi avec la DPD en l'absence d'iodure, ce qui est le cas de la monochloramine. Il est évident qu'après cette addition, il n'est plus possible de continuer l'analyse par addition d'iodure (DPD n° 2 OU 3). Pour déterminer la teneur en "chlore total", il faut reprendre un échantillon d'eau et opérer alors sans Steadifac.

2°) Mode opératoire dans le cas de la mesure du chlore libre par colorimètre

Il est rappelé que cette modification du mode opératoire habituel ne se justifie qu'en présence de plus de 4 mg/l de monochloramine.

Dès homogénéisation de la solution de la pilule DPD n° 1, ajouter pour fixer la couleur une goutte de solution Steadifac, puis agiter à nouveau pour homogénéiser et faire la lecture avec le comparateur.

V- INTERFERENCE DES BROMO-CYANURATES (sels de l'acide cyanurique) (provenant éventuellement des piscines, des lessives etc.).

Il s'agit des bromo-cyanurates qui se forment lors de la chloration des eaux contenant des bromures en présence de chlorocyanurates ou d'acide cyanurique. Ces bromo-cyanurates réagissent comme le "chlore libre" avec la DPD, bien qu'étant sans pouvoir désinfectant. Cela interfère donc dans la mesure de chlore.

C'est la motivation de l'interdiction de stabilisation de chlore par l'acide isocyanurique et des sels lorsque l'eau à traiter contient du bromure, même à l'état de trace.

La neutralisation de cette interférence se fait comme pour le manganèse en traitant l'eau d'une deuxième éprouvette avec un comprimé de Steadifac.

¹ Méthode colorimétrique : utilisation d'un photo-colorimètre ou d'un comparateur colorimétrique équipé d'un disque porteur d'étalons de verre colorés dans la masse comme les vitraux. C'est une mesure d'intensité de couleur.

² Méthode titrimétrique : utilisation d'une burette graduée pour injecter dans l'échantillon coloré par addition de DPD, un réactif (sel de Mohr) jusqu'à décoloration. La quantité de réactif utilisée est proportionnelle à la teneur d'oxydant. C'est un titrage.