

Evolution des chloroisocyanurates en solution aqueuse et comportement des formes chlorées vis-à-vis de la diéthylparaphénylènediamine (D.P.D.)

R. SEUX M. BATTO M. CLÉMENT B. BEAUDUCEL (*)

Introduction

Pour limiter au maximum les risques de contamination des baigneurs, les eaux de piscines doivent être désinfectées et désinfectantes. Mais il ne faut pas que les produits de traitement présentent un quelconque danger pour le public. C'est la raison pour laquelle ne peuvent être utilisés que des produits autorisés par le Ministère chargé de la Santé. Ainsi, le décret n° 81-324 du 7 avril 1981 fixant les normes d'hygiène et de sécurité applicables aux piscines et baignades aménagées a prévu l'utilisation de l'eau de Javel, de l'hypochlorite de calcium, du chlore gazeux, du brome, de l'ozone et des chloroisocyanurates. L'arrêté du même jour donne, entre autres, des indications sur les teneurs minimales et maximales en désinfectant. Par exemple, le taux de chlore libre actif doit être au moins de 0,4 mg/l, mais rester inférieur à 1,4 mg/l. De son côté, le chlore combiné ne doit pas dépasser 0,6 mg/l. En cas d'utilisation de chloroisocyanurates, le taux d'acide cyanurique doit rester inférieur à 75 mg/l.

Actuellement on sait bien mesurer les différentes formes du chlore et les dosages en eaux de piscines sont le plus souvent effectués par colorimétrie après réaction avec la diéthylparaphénylènediamine (D.P.D.). Mais en présence d'acide cyanurique, que dose-t-on par ces méthodes ? Comment réagissent les différentes formes chlorées de l'acide isocyanurique ?

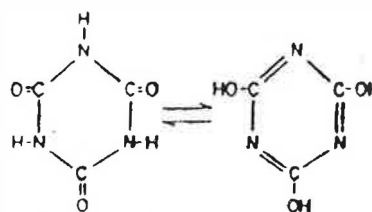
Pour répondre, une expérimentation était nécessaire, car la littérature ne donne pas d'information précise sur ces questions.

En utilisant les réactions développées par l'acide chloroisocyanurique dans l'eau, nous avons vérifié que les constantes thermodynamiques données par différents auteurs permettaient d'obtenir, par le calcul, une teneur en chlore libre proche des valeurs expérimentales. Nous avons ensuite examiné le comportement des chlorocyanuriques en présence de D.P.D. en eau pure tamponnée et dans une eau de piscine traitée selon le procédé cuivre argent pour étudier l'influence de la matière organique. Enfin, nous avons examiné la stabilité chimique du motif cyanurique et vérifié qu'il n'est pas pris en compte lors de l'évaluation de la teneur des eaux en matières organiques par les méthodes habituelles. L'acide cyanurique peut être dosé séparément par une méthode néphélométrique appropriée.

1 — Comportement des chloroisocyanurates en solution aqueuse

Les chloroisocyanurates subissent des réactions d'hydrolyse qui conduisent à une série de composés dont les concentrations sont réglées par des équilibres chimiques.

La structure de l'acide isocyanurique est la suivante :

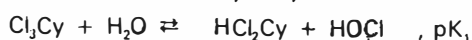


formes : cétonique

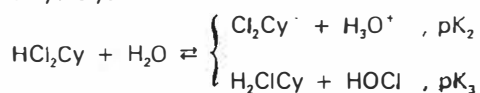
énolique

Par substitution des trois atome d'hydrogène par le chlore on obtient l'acide trichloroisocyanurique correspondant Cl_3Cy , le motif cyanurique étant désigné par le symbole Cy.

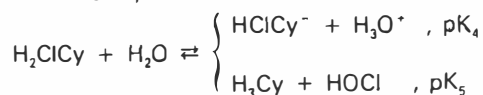
1.1 — Réaction d'hydrolyse et de dissociation



L'acide dichloroisocyanurique formé peut se dissocier et s'hydrolyser :



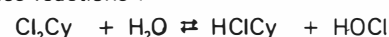
de même,



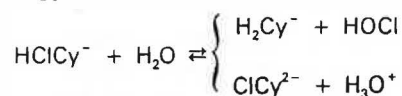
L'acide isocyanurique ainsi obtenu présente trois acidités faibles qui sont susceptibles de conduire aux formes.



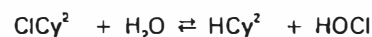
On a également les réactions :



et



Enfin



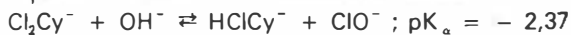
Plusieurs auteurs ont étudié ces équilibres et déterminé les constantes correspondantes. O'BRIEN en particulier a produit un document très complet [1] dont nous avons extrait le tableau I.

(*) Laboratoire de Génie Sanitaire - Ecole Nationale de la Santé Publique, 35043 Rennes Cedex.

Réaction	pK n°	O'BRIEN (1)	MONSANTO (2)	S.R.I. (3)
$\text{Cl}_2\text{Cy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl}_2\text{Cy} + \text{HOCl}$	1	1,8 ± 0,2	----	----
$\text{HCl}_2\text{Cy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Cy}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2	3,75 ± 0,03	3,95	4,0
$\text{HCl}_2\text{Cy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ClCy} + \text{HOCl}$	3	2,93 ± 0,07	----	3,0
$\text{H}_2\text{ClCy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCly}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	4	5,33 ± 0,05	5,31	5,7
$\text{H}_2\text{ClCy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Cy} + \text{HOCl}$	5	4,07 ± 0,08	----	4,1
$\text{H}_3\text{Cy} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cy}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	6	6,88 ± 0,04	6,93	7,0
$\text{Cl}_2\text{Cy}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClCy}^- + \text{HOCl}$	7	4,51 ± 0,09	----	----
$\text{HClCy}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClCy}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	8	10,12 ± 0,02	10,09	9,4
$\text{HClCy}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cy}^- + \text{HOCl}$	9	5,62 ± 0,05	----	----
$\text{H}_2\text{Cy}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCy}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	10	11,40 ± 0,10	11,0	10,6
$\text{ClCy}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCy}^{2-} + \text{HOCl}$	11	6,90 ± 0,11	----	----
$\text{HCy}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cy}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	12	13,5	----	----

Tableau I : Valeurs des pK (à 25°C) des réactions d'hydrolyse et de dissociation des différents composés issus de Cl_2Cy .

Un peu plus tard, PINSKY [4] a également déterminé les valeurs des constantes d'équilibre des réactions développées par les formes qui dominent aux pH voisins de 7,5. Alors que O'BRIEN utilisait la spectrophotométrie d'absorption moléculaire pour déterminer les concentrations des différentes espèces, PINSKY dose le chlore libre par polarographie et obtient pour les deux équilibres ci-dessous des constantes un peu plus élevées que les auteurs précédents :



C'est-à-dire $K_a = 10^{2,37}$ et $K_b = 10^{1,53}$

Pour ces mêmes réactions, les valeurs publiées par O'BRIEN conduisent à $K_{12} = 10^{1,99}$ - $K_{11} = 98$ et $K_7 = 10^{0,88}$ - $K_6 = 7,7$

avec $\frac{[\text{ClO}^-] (\text{H}_3\text{O}^+)}{[\text{HClO}]} = K_a = 10^{7,5}$ et $(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}$

1.2 - Répartition des différentes formes

La connaissance de toutes les constantes d'hydrolyse et d'équilibre permet de calculer la concentration de chaque espèce en fonction du pH, pour des valeurs données de chlore total (Cl_T) et d'acide cyanurique total (CY_T).

C'est ainsi que O'BRIEN a pu tracer les courbes de répartition rappelées sur la figure 1. On constate qu'aux pH habituels des eaux de piscine (pH = [7 - 8]) les formes dominantes sont : Cl_2Cy^- et HClCy^- d'une part ; H_3Cy et H_2Cy^- d'autre part.

Le pourcentage de chlore sous la forme HClO et ClO^- est élevé lorsque le rapport

$$\frac{\text{CY}_T}{\text{Cl}_T} = R$$

est voisin de 1, il décroît régulièrement lorsque ce rapport augmente.

Pour le calcul, la concentration de chaque espèce est exprimée en fonction de (H_3O^+) , (Cy^3) et (HOCl)

$$(\text{HCy}^2) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{Cy}^3)}{K_{12}}$$

$$(\text{H}_2\text{Cy}^-) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2 (\text{Cy}^3)}{K_{12} K_{10}}$$

$$(\text{H}_3\text{Cy}) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^3 (\text{Cy}^3)}{K_{12} K_{10} K_6}$$

$$(\text{ClCy}^{2-}) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{HOCl}) (\text{Cy}^3)}{K_{12} K_{11}}$$

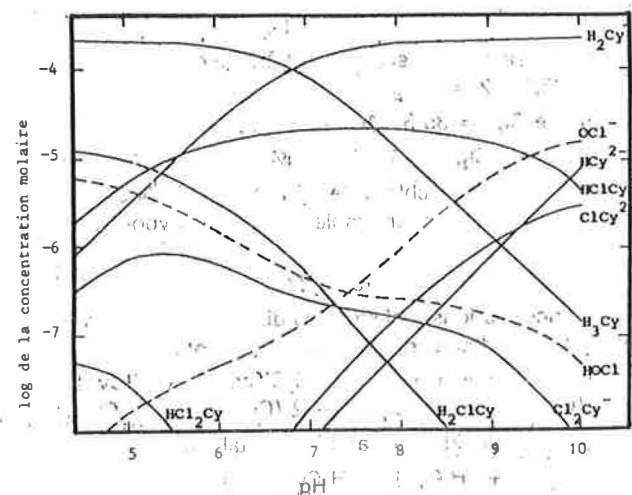


Fig. 1 : Répartition du chlore et des formes isocyanuriques en fonction du pH pour $\text{CY}_T/\text{Cl}_T = 10$ (1).

$$(\text{HCiCy}^-) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2 (\text{HOCl}) (\text{Cy}^{3-})}{K_{12} K_{11} K_8}$$

$$(\text{H}_2\text{ClCy}) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^3 (\text{HOCl}) (\text{Cy}^{3-})}{K_{12} K_{11} K_8 K_4}$$

$$(\text{Cl}_2\text{Cy}^-) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2 (\text{HOCl})^2 (\text{Cy}^{3-})}{K_{12} K_{11} K_8 K_7}$$

$$(\text{HCl}_2\text{Cy}) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2 (\text{HOCl})^2 (\text{Cy}^{3-})}{K_{12} K_{11} K_8 K_7 K_2}$$

$$(\text{Cl}_3\text{Cy}) = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^3 (\text{HOCl})^3 (\text{Cy}^{3-})}{K_{12} K_{11} K_8 K_7 K_2 K_1}$$

Ainsi, la concentration de chaque espèce peut être exprimée par :

$$\text{H}_n\text{Cl}_m\text{Cy}^p = (\text{H}_3\text{O}^+)^{n+m} (\text{HOCl})^m (\text{Cy}^{3-}) \beta_{nm}$$

avec $n + m + p = 3$

$$\text{et } \log \beta_{nm} = \sum pK_i$$

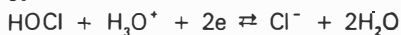
n°	Espèce	n	m	Log β_{nm}
1	Cy^{3-}	0	0	0
2	HCy^{2-}	1	0	pK_{12}
3	H_2Cy^-	2	0	$pK_{12} + pK_{10}$
4	H_3Cy	3	0	$pK_{12} + pK_{10} + pK_6$
5	ClCy^{2-}	0	1	$pK_{12} + pK_{11}$
6	HClCy^-	1	1	$pK_{12} + pK_{11} + pK_8$
7	H_2ClCy	2	1	$pK_{12} + pK_{11} + pK_8 + pK_4$
8	Cl_2Cy^-	0	2	$pK_{12} + pK_{11} + pK_8 + pK_7$
9	HCl_2Cy	1	2	$pK_{12} + pK_{11} + pK_8 + pK_7 + pK_2$
10	Cl_3Cy	0	3	$pK_{12} + pK_{11} + pK_8 + pK_7 + pK_2 + pK_1$

1.3 — Calcul du chlore libre

Le titre d'une solution oxydante de chlore peut s'exprimer en normalité ou en mg/l de Cl_2 . On tient compte alors des réactions :



et



Une solution molaire en HOCl est 2N et son titre en chlore sera de $35,5 \times 2 = 71 \text{ g/l}$.

$$T (\text{mg/l de } \text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 10^3 \cdot N$$

$$\text{ou } T (\text{mg/l de } \text{Cl}_2) = 71 \cdot 10^3 \cdot M$$

Chaque atome de chlore de la molécule d'acide chloro-isocyanurique donnant une molécule d'acide hypochloreux, nous aurons :

$$T (\text{mg/l de } \text{Cl}_2) = 71 \cdot 10^3 \cdot M$$

Les concentrations molaires des différentes espèces permettront donc d'établir le titre en chlore total :

$$\text{Cl}_T = (\text{HOCl}) + (\text{ClO}^-) + (\text{H}_2\text{ClCy}) + (\text{HCiCy}^-) + (\text{Cl}_2\text{Cy}^-) + 2(\text{HCl}_2\text{Cy}) + 2(\text{Cl}_2\text{Cy}^{2-}) + 3(\text{Cl}_3\text{Cy})$$

Par ailleurs, l'acide isocyanurique total est donné par :

$$\text{Cy}_T = (\text{H}_3\text{Cy}) + (\text{H}_2\text{Cy}) + (\text{HCy}^{2-}) + (\text{Cy}^{3-}) + (\text{H}_2\text{ClCy}) + (\text{HCiCy}^-) + (\text{Cl}_2\text{Cy}^-) + (\text{HCl}_2\text{Cy}) + (\text{Cl}_2\text{Cy}^{2-}) + (\text{Cl}_3\text{Cy})$$

Ce qui, sous forme condensée, donne :

$$\text{Cl}_T = [\sum \sum m \beta_{nm} (\text{HOCl})^m (\text{H}_3\text{O}^+)^{n+m}] + (\text{HOCl}) + (\text{ClO}^-)$$

$$\text{Cy}_T = [\sum \sum \beta_{nm} (\text{HOCl})^m (\text{H}_3\text{O}^+)^{n+m}]$$

On peut donc exprimer le Cl_T en fonction de Cy_T

$$\text{Cl}_T = \text{Cy}_T \frac{\sum \sum m \beta_{nm} (\text{HOCl})^m (\text{H}_3\text{O}^+)^{n+m}}{\sum \sum \beta_{nm} (\text{HOCl})^m (\text{H}_3\text{O}^+)^{n+m}} + (\text{HOCl})$$

$$\left(1 + \frac{K_{\text{HOCl}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)$$

Connaissant le chlore total et Cy_T , on peut déterminer le pourcentage des différentes formes, notamment du chlore libre.

Pour vérifier la validité des résultats obtenus par ce modèle à partir des différentes valeurs proposées pour les constantes d'hydrolyse et d'équilibre, nous avons cherché à mesurer le chlore libre par des méthodes qui n'altèrent pas les différentes formes chlorées.

1.4 — Détermination analytique du chlore libre par spectrophotométrie U.V.

Le rayonnement ultra-violet favorise la décomposition de l'acide hypochloreux, mais la cinétique est suffisamment lente pour permettre un dosage par cette méthode.

La figure 2 représente les spectres d'absorption des formes HOCl et ClO^- réalisés à des pH très différenciés.

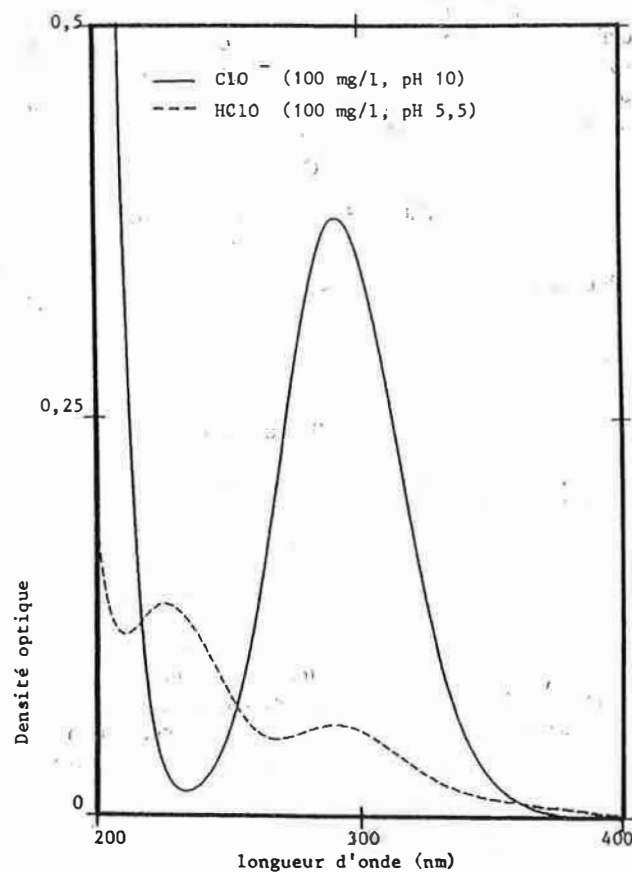


Fig. 2 : Absorption moléculaire des formes HOCl et ClO^-

Nous avons obtenu un λ_{max} égal à :

- 237 nm pour HOCl
- 293 nm pour ClO⁻

et pour les coefficients d'extinction molaire les valeurs suivantes :

$$\epsilon_{HOCl} = 97 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{ClO} = 350 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par SOULARD (5).

O'BRIEN a étudié l'absorption moléculaire de l'acide isocyanurique et des différentes formes des acides mono et dichloroisocyanurique. Les λ_{max} se situent vers 215-220 nm pour les formes ionisées et ils sont inférieurs à 205 nm pour les formes non ionisées.

Lors de nos essais, nous avons également constaté que le pic de HOCl est complètement masqué par l'absorption de l'acide cyanurique et des chloroisocyanurates alors que celui de ClO⁻ à 293 nm ne subit pas de modification sensible (cf. figure 4). On peut donc, à cette longueur d'onde, déterminer la teneur en chlore libre des solutions d'acide chloroisocyanurique, soit en travaillant à pH = 11 pour n'avoir que la forme ClO⁻, soit en calculant la teneur en chlore libre à partir de la mesure de ClO⁻ et du pH quand celui-ci est inférieur à 11. Mais l'absorption moléculaire étant peu élevée, on a intérêt à travailler à pH basique pour obtenir une meilleure sensibilité qui, malgré tout, reste faible. La courbe d'étalonnage donnée à la figure 3 montre que cette technique n'est pas utilisable pour des teneurs inférieures à 5 mg/l de chlore libre (sous la forme ClO).

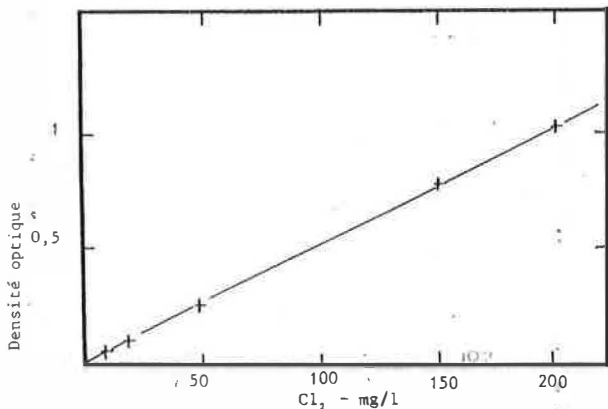


Fig. 3 : Absorption moléculaire à 293 nm de ClO⁻ à pH 12 et sous 1 cm de trajet optique.

Elle permet cependant de vérifier expérimentalement les teneurs en chlore libre calculées à partir du modèle, pour des solutions calibrées en dichlorocyanurate de sodium. Ces dernières ont été préparées avec une eau de demande en chlore nulle (eau osmosée - désionisée et filtrée sur charbon actif). Le tableau II rassemble les résultats expérimentaux et les valeurs de chlore libre calculées pour des solutions de NaCl₂Cy dont la teneur en chlore total varie de 10 à 50 mg/l.

On constate que, pour des pH élevés, les valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales et la concordance apparaît meilleure lorsque le calcul est effectué avec l'ensemble des constantes publiées par O'BRIEN. Par contre au pH voisin de la neutralité, on observe des écarts impor-

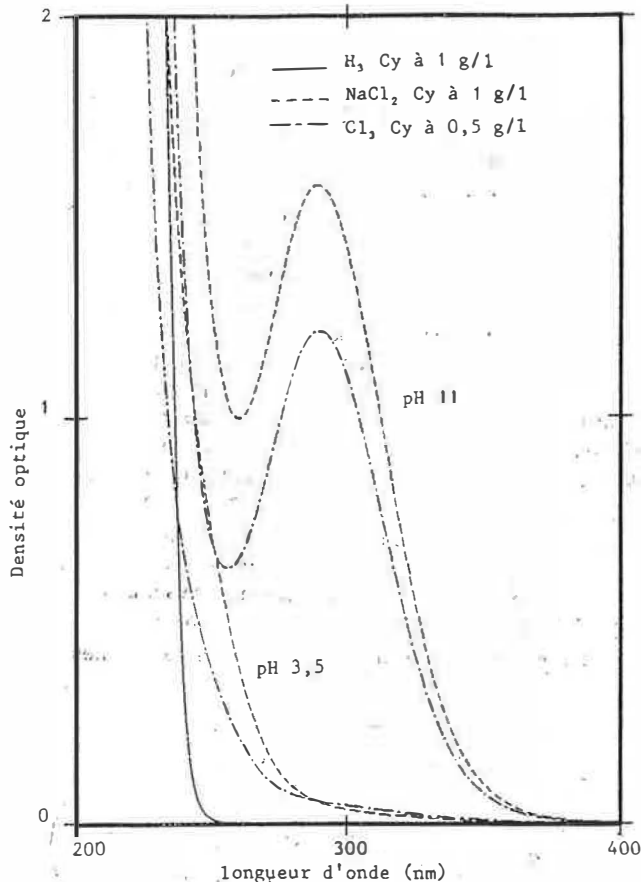


Fig. 4 : Spectre d'absorption moléculaire des différentes espèces issues des chloroisocyanurates.

Cl _T mg/l de Cl ₂	pH	Titre en chlore libre mesuré mg/l de Cl ₂	Cl libre calculé (mg/l de Cl ₂)	
			Ctes O'BRIEN	Ctes PINSKY
50	11,75	26,7	30,3	31,7
40	11,75	23,8	24,4	25,4
30	11,65	18,4	18,4	19,1
20	11,65	11,5	12,5	12,8
10	12,05	6,1	6,4	6,4
50	8,00	17,2	12,0	15,5
40	8,00	14,5	10,4	13,2
30	8,15	12,2	9,6	11,7
20	8,15	9,3	7,4	8,6

Tableau II : Valeurs expérimentales (UV) et calculées de chlore libre de solutions de dichloroisocyanurate de Na.

tants avec ces constantes et une amélioration sensible est obtenue en utilisant pour le calcul les valeurs de pK₁ et pK₂ (K_{a1} et K_{a2}) publiées par PINSKY. Ces différences sont masquées aux pH plus basiques car on favorise alors les dernières réactions d'hydrolyse et de dissociation.

Pour effectuer les calculs de la répartition des différentes formes de chlore dans les conditions habituelles de travail, nous avons introduit dans notre programme les valeurs déterminées par O'BRIEN à l'exception de celles de pK₁ et pK₂ pour lesquelles nous avons retenu les valeurs publiées par PINSKY. Ainsi, les différences entre les valeurs calculées et les valeurs réelles des concentrations en chlore resteront inférieures à 10 %.

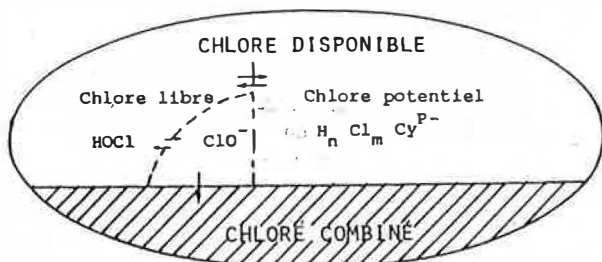
1.5 — Dénomination des différentes formes de chlore

Avec l'utilisation des chloroisocyanurates, on voit apparaître une nouvelle forme de chlore ; celle liée au motif isocyanurique et en équilibre chimique avec l'acide hypochloreux. En cas de consommation de ce dernier, l'équilibre sera déplacé et conduira à la libération de HOCl. Dans ces conditions, se pose le problème de la dénomination de cette forme.

Sachant que l'appellation « chlore libre » désigne exclusivement la somme $\{HOCl\} + \{ClO^-\}$ et que le « chlore combiné » est, par définition le chlore engagé dans les chloramines ou dans des structures organiques et capable d'oxyder l'iodure à pH fixé. Il convient de désigner sous un autre vocable le chlore des chloroisocyanurates pour ne pas créer de confusion. Deux appellations peuvent être proposées : « chlore disponible » ou « chlore potentiel ». La seconde est peut être préférable car on pourrait logiquement nous opposer que le chlore libre (HOCl) et $\{ClO^-\}$ est aussi disponible.

Nous définirons donc le « chlore potentiel » comme étant le chlore engagé dans les différentes formes isocyanuriques et susceptibles de conduire à HOCl par hydrolyse. Le chlore disponible inclurait alors chlore libre et chlore potentiel.

Les schéma ci-après symbolise les différentes formes :

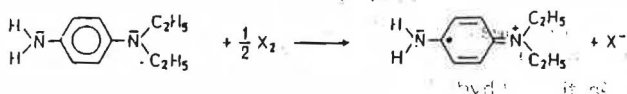


2 — Etude des réactions des formes chlorées de l'acide isocyanurique avec le N, N-Diéthyl-Paraphénylènediamine (D.P.D.)

Nous avons étudié la réaction des chloroisocyanurates avec la D.P.D., car c'est le réactif le plus utilisé pour le dosage du chlore en piscine. En effet, cette méthode est suffisamment simple et fiable, à condition bien sûr de prendre un minimum de précautions pour donner des résultats satisfaisants.

2.1 Rappel des réactions de la D.P.D. avec les halogènes

En milieu de pH voisin de la neutralité, les halogènes X_2 oxydent la D.P.D. en radical semi-quinonique suivant la réaction :



Le radical obtenu, de couleur rouge, présente un spectre à deux maximums d'absorption (510 et 555 nm), ce qui permet une détermination colorimétrique de la concentration en halogène. La quantité D.P.D. doit cependant être suffisante pour éviter l'oxydation de la semi-quinone obtenue en un cation quinone diimine de coloration jaune.

En milieu de concentration élevée en halogène, il peut également se former un dimère qui donne une coloration brune.

Les dosages colorimétriques à la D.P.D. ne peuvent donc être utilisés que pour des concentrations relativement faibles (de l'ordre de quelques mg/l en X_2) et un ratio minimum (D.P.D.)/(X_2) doit être respecté.

Tous les dosages que nous avons effectués au cours de ce travail l'ont été dans des conditions identiques à celles de l'établissement de la courbe d'étalonnage donnée ci-après (figure 5) et réalisée dans les conditions suivantes :

— A 20 ml de solution à analyser, on ajoute 0,5 ml de tampon phosphate (24 g de Na_2HPO_4 + 46 g de KH_2PO_4 en solution dans 1 litre d'eau « nanopure »). On dissout alors une pastille de D.P.D. n° 1. L'absorbance est mesurée après 3 mn de temps de contact. Pour la partie linéaire ci-après 0,45 de D.O., on a : $T \text{ (mg/l } Cl_2) = 4,2 \text{ D.O.}$

Remarque : Le titre des solutions étalons a été établi par dosage ampérométrique (titrage à l'oxyde de phénylarsine).

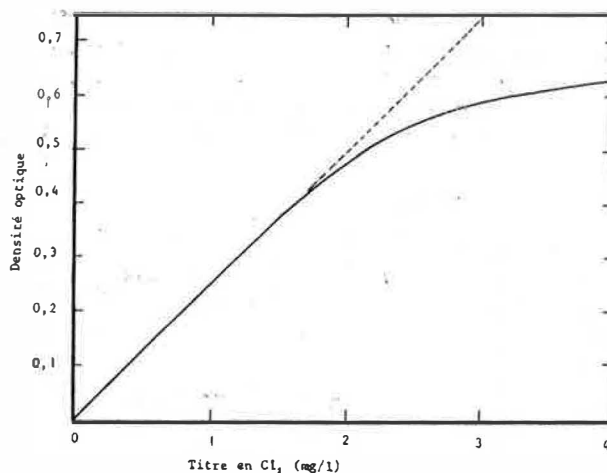


Fig. 5 : Courbe d'étalonnage du produit d'oxydation de la D.P.D. en fonction du titre en chlore (à $\lambda = 553 \text{ nm}$ sous 1 cm de trajet optique).

2.2 — Caractéristiques des solutions de chloroisocyanurates

Lors de cette étude, nous avons utilisé des solutions :

- d'eau de javel,
- de dichloroisocyanurate de sodium ($NaCl_2Cy$)
- et d'acide trichloroisocyanurique (Cl_3Cy).

Espèce mise en solution	$NaCl_2Cy$	Cl_3Cy	Eau de Javel (*)
100 mg/l	6,20	3,40	9,90
10 mg/l	6,50	4,10	8,75

(*) pour l'eau de Javel le titre est exprimé en mg/l de Cl_2 .

Tableau III : pH de solutions aqueuses d'acide hypochloreux et d'acides chloroisocyanuriques.

Les solutions mères sont conservées en flacons fumés à l'abri de la lumière. Elles se sont avérées stables dans le temps. Par contre, les solutions diluées ne le sont pas et doivent être préparées chaque matin pour la journée. Des précautions doivent être également prises lors des manipulations pour obtenir

une bonne reproductibilité des essais et des mesures. La vaisselle doit, en particulier, être traitée à l'eau de Javel, puis rincée avec de l'eau de haute pureté à demande en chlore nulle.

2.3 – Etude de l'action de la D.P.D. sur les chloroisocyanurates

Nous avons préparé des solutions titrées en NaCl_2Cy , Cl_3Cy , H_3Cy et eau de Javel. Pour chaque dilution, nous avons calculé la concentration théorique en chlore libre et mesuré la réponse à la D.P.D. selon le protocole décrit pour établir la courbe d'étalonnage.

Nous avons représenté sur la *figure 6* l'évolution du pourcentage de chlore libre par rapport au chlore disponible, en fonction de la concentration en chloroisocyanurates. Il tend vers 100 % lorsque les solutions sont infiniment diluées et il diminue régulièrement avec l'accroissement de la concentration. Pour une même valeur de celle-ci, la différence du % de chlore libre est due à la variation du ratio Cl disponible/acide cyanurique lorsqu'on passe de Cl_3Cy à NaCl_2Cy .

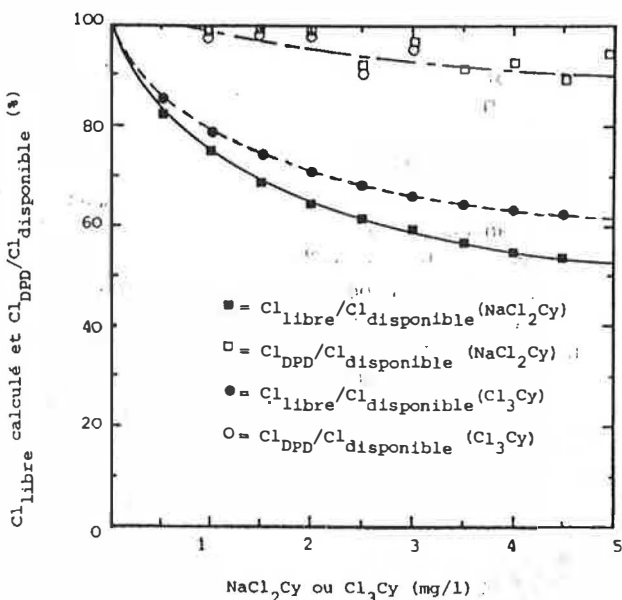


Fig. 6 : Evolution du chlore libre et du chlore dosé par la D.P.D. en fonction du chlore disponible pour des solutions de NaCl_2Cy et Cl_3Cy à pH 6,5.

Les résultats des dosages du chlore à la D.P.D. montrent que c'est la totalité du chlore disponible qui est pris en compte avec ce réactif et non le seul chlore libre. On observe cependant un léger déficit lorsque les concentrations en chlore disponible sont supérieures à 1 mg/l. Il est probablement dû au fait que l'on n'a pas une oxydation directe de la D.P.D. par les chloroisocyanurates et que le déplacement de tous les équilibres mis en jeu n'est pas instantané. Les résultats des dosages que nous avons effectués sur des solutions d'eau de Javel à 2 mg/l en Cl_2 dans lesquelles on avait fait des ajouts croissants en acide cyanurique (cf. *tableau IV*) tendent à confirmer cette hypothèse. On constate en effet une diminution de la réponse à la D.P.D. avec les plus fortes teneurs en H_3Cy , et pour lesquelles le ratio Cy total/Cl disponible est le plus élevé. On observe également à la lecture de ce tableau et du *tableau V* une décroissance très rapide du chlore libre avec l'augmentation de la concentration en

acide cyanurique et dans les conditions habituelles d'utilisation de ces produits, seuls quelques pour-cent du chlore introduit sont libérés sous les formes HClO et ClO^- . Ceci entraînera une diminution de la vitesse de déplacement des équilibres lors de l'introduction de la D.P.D. et le chlore mesuré dans ces conditions peut être inférieur de 10 % (en présence de 200 mg/l de H_3Cy) au chlore disponible.

Titre en H_3Cy (mg/l)	50	100	200	400
pH	6,40	6,34	6,24	6,17
$\text{Cl}_{\text{libre cal}}$ (mg/l)	0,05	0,02	0,01	0,01
D.O. (solution avec D.P.D)	0,46	0,45	0,43	0,39
Cl_{DPD} (mg/l)	1,96	1,86	1,78	1,58
$\text{Cl}_{\text{libre}}/\text{Cl}_{\text{disponible}}$ (%)	2	1	~ 0	~ 0
$\text{Cl}_{\text{DPD}}/\text{Cl}_{\text{disponible}}$ (%)	98	93	89	79

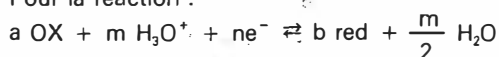
Tableau IV : Chlore dosé par la D.P.D. dans des solutions à 2 mg/l en Cl_2 d'eau de Javel et à diverses concentrations en H_3Cy .

2.4 – Pouvoir désinfectant et potentiels redox de solutions de chloroisocyanurates

En examinant la répartition des formes du chlore en présence d'acide isocyanurique, on constate que, pour des concentrations en chlore disponible de l'ordre de 3 mg/l, le chlore libre n'excède pas 0,1 mg/l lorsque le taux de H_3Cy est de 25 mg/l. Ceci a pour effet de ralentir la cinétique de désinfection des eaux de piscines, car, comme l'ont montré I.C. WARREN et J. RIDWAY [6], le pouvoir désinfectant des formes HClCy^- et Cl_2Cy^- est moindre que celui de HOCl . En présence de 1 mg/l de chlore disponible, à pH 7,5 et 25°C, le temps nécessaire pour inactiver 99 % d'une population de *Staphylococcus aureus* est multiplié par dix lorsque l'on introduit 50 mg/l de H_3Cy dans la solution (il passe de 10 à 100 sec. environ). Il ne varie ensuite que très peu avec l'augmentation de la concentration en acide cyanurique. La différence d'activité est moins marquée vis-à-vis de bactéries plus fragiles comme *E. coli* par exemple. Les observations faites depuis plusieurs années sur les eaux de piscines désinfectées par les chloroisocyanurates confirment ces résultats. En présence de 1,5 à 2 mg/l de chlore disponible (mesuré au D.P.D. n° 1) et pour des taux d'acide isocyanurique inférieur ou égal à 50 mg/l, la quasi-totalité des contrôles bactériologiques effectués sur les échantillons prélevés dans les bassins de natation ont révélé l'absence de coliformes et de streptocoques fécaux. Seuls les staphylocoques (généralement non pathogènes) sont observés et leurs concentrations semblent beaucoup plus dépendre de la fréquentation de la piscine au moment du prélèvement que du niveau de chloration.

On sait par ailleurs que le pouvoir désinfectant des agents chimiques utilisés peut être suivi pour chaque espèce par l'évolution du potentiel redox. Aussi nous avons déterminé celui-ci pour des solutions aqueuses d'acide hypochloreux en présence de doses croissantes d'acide isocyanurique.

Pour la réaction :



le potentiel redox est donné par la formule de NERNST :

Chlore total	mg/l	3	3	4	4	5
Acide cyanurique	mg/l	25	25	50	50	50
pH		7,0	7,5	7,0	7,5	7,0
Espèces		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
		Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂
Chlore libre	mg/l	0,1	0,1	0,06	0,07	0,08
Cl _n Cy ⁽²⁻ⁿ⁾⁻		2,82	2,84	3,87	3,88	4,81
Cl ₂ Cy ⁻		0,8	0,06	0,07	0,05	0,11
Cl ₃ Cy		0	0	0	0	0

Tableau V : Répartition calculée du chlore en fonction du pH et de la teneur en acide isocyanurique.

H ₃ Cy (mg/l)	0	2	5	10	20	40	60	100
E _{20°C} E.N.H. (mV)	1 205	1 195	1 180	1 170	1 160	1 130	1 110	1 065

Tableau VI : Evolution du potentiel redox d'une solution à 10 mg/l de chlore en fonction de la concentration d'acide isocyanurique.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(OX)^a (H_3O^+)^m}{(red)^b}$$

le produit $RT/F = 0,059$ à 25°C.

Pour établir l'évolution des potentiels redox en fonction du rapport Cy total/Cl disponible, nous avons fait des ajouts dosés de H₃Cy dans une solution d'eau de Javel à 10 mg/l en Cl₂. Pour neutraliser l'influence du pH et de la concentration en chlore, nous avons maintenu constant ces deux paramètres pH = 6,32 et (Cl⁻) = 120 mg/l. Les mesures ont été réalisées avec une électrode de référence au sulfate de Hg pour ne pas introduire de chlorure parasite.

Les résultats donnés dans le tableau VI sont exprimés en mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Si on effectue le calcul théorique à partir de la formule de NERNST, on obtient pour une solution d'acide hypochloreux à 10 mg/l de Cl₂ un potentiel de 1 226 mV, ce qui n'est pas très éloigné de la valeur expérimentale.

Les résultats du tableau VI montrent que si, pour une concentration en chlore total donnée, les formes chloroisocyanuriques sont un peu moins oxydantes que la solution d'acide

hypochloreux de même titre en chlore; la différence n'est pas très importante. Sauf peut-être en présence d'un large excès d'acide isocyanurique.

3 – Comportement des acides chloroisocyanuriques en présence de matières organiques

Les eaux de piscine contiennent des matières organiques susceptibles de réagir avec le chlore utilisé pour la désinfection. On obtient alors les chloramines organiques avec les acides aminés par exemple, ou d'autres composés organochlorés plus ou moins stables.

En diminuant la concentration en chlore libre, tout en maintenant constant le taux de chlore disponible, l'acide isocyanurique devrait modifier la vitesse de ces réactions secondaires. Pour examiner cette question, nous avons chloré, au laboratoire, avec et sans acide isocyanurique, une eau de piscine prélevée dans un établissement parisien qui, sur place, était traitée au moyen du procédé cuivre-argent.

Lors de chaque essai nous avons dosé le chlore avec la D.P.D., ainsi que le chlore total par ampérométrie. L'évolution du COT a également été suivie. Sa valeur initiale était de 1,2 mg/l de carbone, ce qui est relativement faible. Mais les piscines traitées au cuivre-argent sont devenues rares. Le choix est donc très limité !... Les résultats de cette expérience sont donnés dans le tableau VII.

Conditions initiales		Temps mn	30	60	90	180	360
H ₃ Cy mg/l	Cl ₂ mg/l						
0	4	Cl _{DPD} (mg/l)	2,6	2,5	2,5	1,7	1,6
		Cl _{disp.} (mg/l)	3,9	3,8	3,8	3,3	3,2
		COT (mg/l)	0,35	0,11	0,1	-	-
50	4	Cl _{DPD} (mg/l)	2,6	2,6	2,5	2,5	2,4
		Cl _{disp.} (mg/l)	3,9	3,8	3,8	3,5	3,5
		COT (mg/l)	0,75	0,25	0,2	-	-

Tableau VII : Incidence de l'acide isocyanurique sur l'évolution du chlore dans une eau de piscine traitée initialement au « cuivre-argent ».

On constate que la décroissance du chlore (dosé au D.P.D. et total après ajout de KI) est plus faible en présence d'acide isocyanurique. La différence devient sensible après 2 heures. Il en est de même pour le COT dont la teneur décroît moins rapidement lorsqu'on est en présence de 50 mg/l d' H_3Cy . Mais, dans ce dernier cas, on pourrait penser que l'acide cyanurique entre dans le dosage du COT. Nous verrons dans le paragraphe 4 qu'il n'en est rien avec la technique que nous avons utilisée.

Pour vérifier la moindre réactivité du chlore sur la matière organique en présence d'acide cyanurique, nous avons examiné l'évolution du chlore et des chloroisocyanuriques en présence d'une substance pure : l'arginine (que l'on trouve dans la sueur des baigneurs).

A une solution de 2 mg/l de Cl_2 , tamponnée par $NaHCO_3$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole/l) à pH = 7,4, nous avons ajouté 1,74 mg/l d'arginine. Dans une autre expérience, conduite parallèlement, nous avons les mêmes réactifs, mais en présence de 50 mg/l d'acide isocyanurique.

L'évolution du chlore dosé à la D.P.D. est représentée sur la figure 7.

On constate une meilleure stabilité du désinfectant en présence d'acide isocyanurique. Elle est très probablement liée à une réactivité plus faible des chloroisocyanurates vis-à-vis de l'arginine que celle de l'acide hypochloreux.

4 — Dégradation de l'acide isocyanurique

Lorsque nous avons suivi l'évolution du COT d'une eau de piscine, nous n'avons pas observé d'interférence de l'acide cyanurique. Pour éclairer ce résultat, nous avons examiné la stabilité de la molécule lors d'oxydation chimique ou thermique. Trois procédés sont actuellement utilisés pour la détermination du COT. L'acide cyanurique s'est révélé stable lors de l'oxydation par le rayonnement U.V. en présence de persulfate de potassium mis en œuvre sur l'appareil Dorthmann DC80 qui est en service au laboratoire. Il en a été de même lors de l'oxydation chimique (milieu sulfurique) en ampoules scellées utilisées sur l'appareil commercialisé par Océno-graphie International (*).

Par contre, la molécule est quantitativement dégradée lors de la minéralisation thermique (à 850°C) en présence d'oxyde de cuivre et de cobalt.

Par ailleurs, lors des essais d'oxydation de H_3Cy par le biochromate de potassium en milieu sulfurique, avec ébullition à reflux pendant 2 h (protocole de la DCO, norme NFT90-101), nous n'avons pas observé de dégradation significative. La molécule est par contre totalement minéralisée en milieu sulfurique selon le protocole de Kjeldhal. Pour une solution à 100 mg/l d' H_3Cy , le NK mesuré est de 32,8 mg/l N, alors que le théorique est de 32,56 mg/l N.

La biodégradation en milieu aérobie est également très lente. Lors de nos essais, selon le protocole de la DBO, nous n'avons obtenu qu'une consommation de 10 mg/l d'oxygène après huit jours, pour une DCO théorique de 93 mg/l (solution à 50 mg/l de H_3Cy). SALDICK [7] a par contre montré que la molécule pouvait être quantitativement biodégradée en 17 jours en milieu anaérobie. Cette durée n'est qu'indicative et peut varier en fonction des conditions du traitement.

(*) Essais gracieusement réalisés par le laboratoire départemental d'hygiène de Nantes.

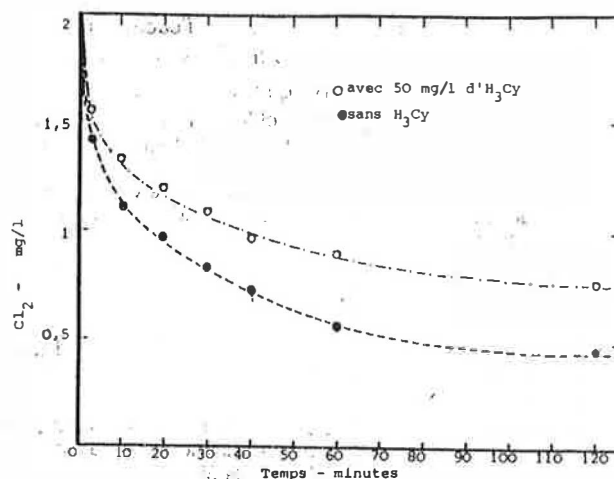


Fig. 7 : Incidence de l'acide cyanurique sur l'évolution du chlore (2 mg/l) en présence d'arginine (1,74 mg/l) et à pH 7,4.

Conclusion

Le traitement des eaux de piscines par les chloroisocyanuriques conduit à des réactions équilibrées d'hydrolyse et de dissociation. Pour des pH compris entre 7 et 8, les formes majoritaires sont : $HClCy^-$, Cl_2Cy^- , H_2Cy^- et H_3Cy .

Le calcul de la répartition des différentes formes de chlore a pu être effectué à partir du modèle proposé par O'BRIEN, mais on obtient des valeurs calculées plus proches des résultats expérimentaux en introduisant les valeurs des constantes d'hydrolyse de Cl_2Cy^- et $HClCy^-$ publiées par PINSKY.

La teneur en chlore libre dépend essentiellement du rapport $R = (\text{acide isocyanurique total}) / (\text{chlore total})$, il décroît lorsque ce dernier augmente, passant d'environ 30 % du chlore total pour $R = 1$ à moins de 5 % pour $R = 4$.

Dans ces conditions, il convient de dénommer le chlore engagé sur le motif isocyanurique et susceptible de conduire à HOCl par hydrolyse. Nous proposons l'appellation « chlore potentiel ». Ainsi, le « chlore disponible » inclut les formes libre et potentielle du chlore. Lors des essais de dosage du chlore par la D.P.D. de diverses solutions d'acide chloroisocyanurique, nous avons constaté que les réponses obtenues correspondent généralement au chlore disponible. Ceci est probablement dû à un déplacement rapide des équilibres des réactions d'hydrolyse lors de la réduction de l'acide et de l'ion hypochloreux par le réactif. Nous avons en effet montré que les résultats des dosages à la D.P.D. traduisent le chlore introduit avec le motif isocyanurique. Un léger déficit apparaît cependant lorsque le rapport R dépasse 20, mais il n'atteint 10 % que pour $R = 50$.

La réaction avec la D.P.D. permet donc le dosage du chlore disponible. La concentration en chlore libre peut être obtenue par le calcul, mais cette dernière n'a que peu d'intérêt dans la mesure où la teneur des eaux en acide cyanurique est supérieure à 10 mg/l. En effet, la concentration en chlore libre ne représente alors que quelques pour-cent du chlore disponible et ne peut pas dans ces conditions, constituer une référence pour fixer le pouvoir désinfectant des eaux. Nous pensons qu'avec l'utilisation des chloroisocyanuriques c'est le chlore disponible qu'il faut prendre en considération et à la lumière des résultats bactériologiques observés sur plusieurs

piscines (*) il semble que les doses efficaces à recommander se situent entre 1,5 et 2,5 mg/l exprimées en Cl₂.

Enfin, nous avons observé que la présence d'acide isocyanurique limite la réduction du chlore en présence de matières organiques. Lors de l'évaluation de leur teneur dans les

(*) Dont trois suivies spécialement par le Service d'hygiène du milieu de la DDASS de Haute-Garonne pendant les mois de juillet et août 1984.

eaux par les méthodes habituelles (oxydation au KMnO₄ ou COT avec minéralisation chimique), l'acide isocyanurique n'est pas pris en compte. Il n'interfère donc pas sur les mesures.

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à une aide de la Société Toulouse de Synthèse du groupe C.D.F. Chimie.

Références bibliographiques

[1] O'BRIEN J.-E., MORRIS J.-C., and BULTER J.N. In Chemistry of Water Supply, Treatment; and Distribution. Alan G. RUBIN *An Arbor Sciences*, Michigan 1974, p. 334-358

[2] Special report n° 6862, MONSANTO Chemical Co., Inorganic Research Dept. St-Louis, Missouri, prepared by G.-D. NELSON, March, 1967

[3] BRADY A.-P., SANCIER K.-M. and SIRINE G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, p. 1963.

[4] PINSKY M.-L. and HUA-CHING HU, *Environmental Science and Technology* 1981, 15 n° 4, p. 423-430.

[5] SOULARD M., Thèse de Doctorat d'Etat, Sciences physiques, Mulhouse, 1982, 199 pages.

[6] I.-C. WARREN et J. RIDGWAY, *Swimming pool disinfection* W.R.C. Technical Report, oct. 1978.

[7] SALDICK J., *Applied Microbiology*, déc. 1974, p. 1004-1008.

Résumé

R. SEUX, M. BATTO, M. CLÉMENT, B. DEAUDUCEL : Evolution des chloroisocyanurates en solution aqueuse et comportement des formes chlorées vis-à-vis de la diéthylparaphénylènediamine (D.P.D.)

Le chlore introduit dans les eaux de piscines pour assurer leur désinfection réagit avec la matière organique apportée par les baigneurs et présente sous cette forme un pouvoir désinfectant moindre. Ceci a conduit à distinguer le chlore libre du chlore combiné.

Avec l'usage des chloroisocyanurates, une troisième forme apparaît, le « chlore potentiel », qui, par hydrolyse, peut donner HOCl. Le dosage par la D.P.D. prend en compte l'ensemble du « chlore disponible » (chlore libre + chlore potentiel). Un calcul permet ensuite de déterminer à partir des constantes thermodynamiques qui régissent les différents équilibres chimiques, la répartition du chlore sous les formes libre et chloroisocyanurique.

Dans ces conditions, l'incidence de la matière organique sur l'évolution du chlore a été étudiée et la stabilité chimique du motif isocyanurique a également été examinée.

Summary

R. SEUX, M. BATTO, M. CLEMENT, B. BEAUDUCEL : The evolution of chloroisocyanurates in aqueous solution and the behaviour of the chlorinated forms with diethylparaphenylenediamine (D.P.D.)

The chlorine added to swimming pool waters for disinfection, reacts with the organic material left by the swimmers and as a consequence has a lesser disinfection potential. This has led to the distinction between free chlorine and combined chlorine.

With the use of chloroisocyanurates a third form appears — the « potential chlorine » — which can produce HOCl by hydrolysis. The analytical method used for the measurement of D.P.D. does not allow to distinguish between free chlorine and potential chlorine. However the distribution between the two forms can be found by calculation on basis of the thermodynamical constants which govern the different chemical equilibria.

The effect of the organic material on the evolution of the chlorine has been studied as well as the chemical stability of the isocyanuric ring.

EXTRAIT DE

TECHNIQUES ET SCIENCES MUNICIPALES

Organe de l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux

9, RUE DE PHALSBURG – 75017 PARIS

79^e ANNÉE - N° 12

DÉCEMBRE 1984