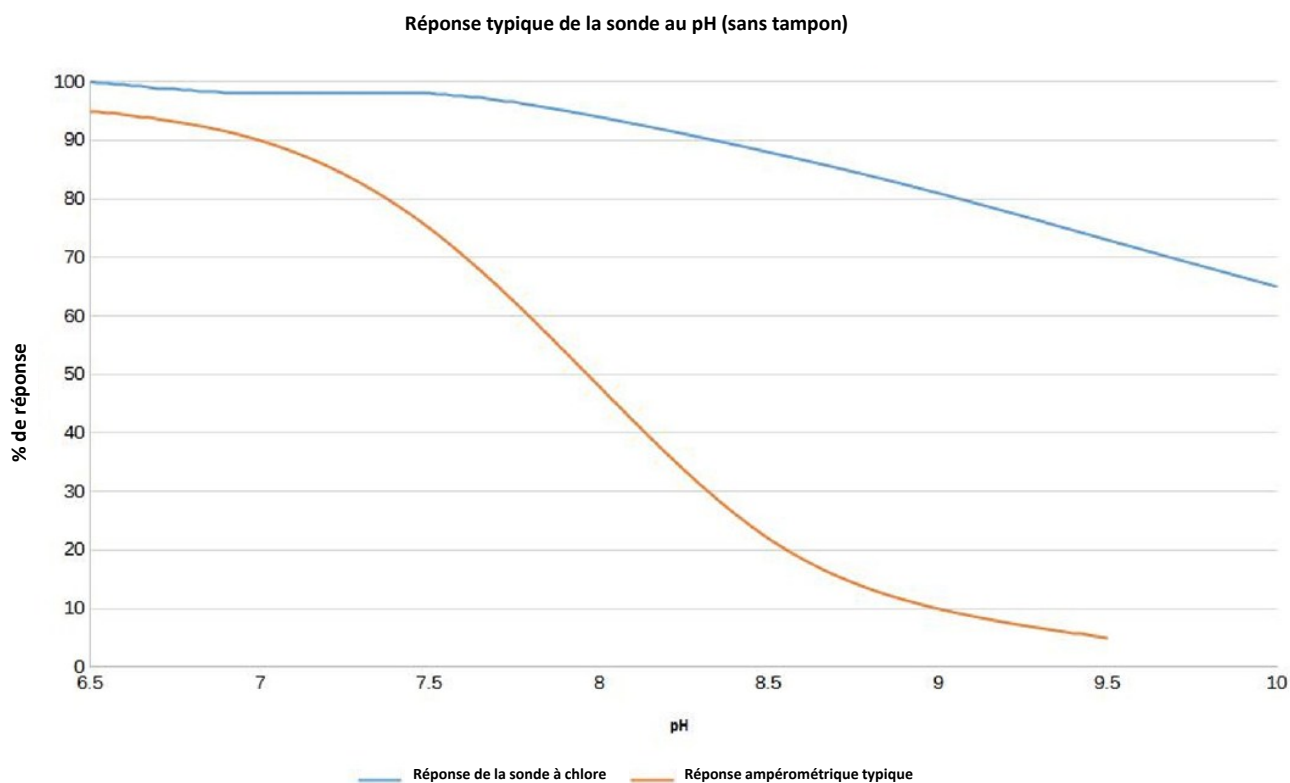


Contexte

De nombreuses compagnies des eaux souhaitent mesurer les résidus de chlore libre sans avoir recours aux tampons chimiques traditionnellement associés à ces mesures. Les tampons d'acétate et de phosphate sont coûteux et nuisibles à l'environnement. Les systèmes d'alimentation en tampons nécessitent beaucoup d'entretien et comportent des consommables assez onéreux ; de plus, la manipulation des acides soulève des questions de santé et de sécurité, et des coûts d'élimination sont à prendre en compte si l'eau traitée à l'acide ne peut pas être réinjectée dans le réseau d'approvisionnement en eau.

Les cellules ampérométriques et la plupart des sondes polarographiques ne réagissent qu'à l'acide hypochloreux (HOCl). L'HOCl se dissocie en hypochlorite (OCl-) en fonction du pH. C'est pourquoi la plupart des appareils de surveillance nécessitent des tampons acides dans la plupart des applications. Le pH typique de l'eau mesuré dans une station de traitement de l'eau peut varier entre 7 et 9,2. La tamponnage chimique ramène le pH entre 5 et 6 et garantit que la majeure partie du chlore résiduel se présente sous forme d'HOCl (ligne orange sur le graphique).

Si un analyseur d'HOCl est associé à un analyseur de pH, certains fabricants proposent de compenser la sortie de l'analyseur d'HOCl en se référant à la courbe de dissociation HOCl en fonction du pH.



La correction du pH comme solution

Une solution à ce problème, proposée par certains fournisseurs d'instruments, consiste à mesurer le pH de l'échantillon et à utiliser cette mesure pour appliquer une compensation au signal de HOCl mesuré, afin d'obtenir une valeur de « chlore libre ». Avant d'acheter un tel instrument, le client doit être conscient des problèmes qui y sont liés.

- Il existe plusieurs courbes de dissociation pour l'HOCl et l'OCl-. La forme de la courbe dépend de la force ionique de la solution et de la température.
- Les erreurs de mesure du pH sont importantes et ont un effet disproportionné sur le calcul du chlore libre.
- À des pH élevés, les signaux mesurés sont faibles et les erreurs de compensation sont importantes.

Erreurs

Bien que des erreurs importantes soient introduites par la variation de la dissociation due aux changements de température et de force ionique, les erreurs les plus importantes proviennent de l'utilisation du pH comme signal de correction. Par exemple, en supposant une précision de $\pm 0,1$ pH (souvent impossible à atteindre en situation réelle), il est possible d'examiner le type d'erreurs qui pourraient se produire.

À 25 °C, pH 8,5, 40 ppm de solides dissous totaux.

% de HOCl à pH 8,5 = 10 %

% de HOCl à pH 8,4 = 11,5 %

% de HOCl à pH 8,6 = 8,5 %

Le facteur de correction appliqué à la mesure de l'HOCl serait multiplié par 10 par rapport à celui indiqué par le pH-mètre. Le facteur réel nécessaire pourrait se situer entre 8,7 et 11,8. L'erreur dans la mesure du chlore due uniquement à l'erreur de pH serait de ± 18 %. Si l'on ajoute ensuite les erreurs liées à la mesure de l'HOCl ainsi que celles dues à la température et à la force ionique, on constate que la précision de ces systèmes est gravement compromise.

Solutions

Le capteur de chlore libre HaloSense mesure la totalité de l'HOCl et la majeure partie de l'OCl⁻ présents (ligne bleue sur le graphique). Il en résulte une réduction considérable de l'effet du pH, ce qui signifie que la plupart des applications de surveillance ne nécessitent ni tampon ni compensation du pH. Cela signifie également que lorsque le pH est élevé et variable, il est possible de le compenser soit à l'aide d'un capteur de pH intégré à l'appareil, soit à l'aide d'un pH-mètre séparé (éventuellement déjà en place), sans subir les mêmes erreurs qu'avec un capteur ampérométrique ou un capteur à membrane qui ne mesure pas du tout l'OCl⁻. En reprenant le même exemple, on constate à quel point les erreurs sont réduites :

À 25 °C, pH 8,5, 40 ppm de solides dissous

% du signal à pH 8,5 = 80 %

% du signal à pH 8,4 = 83 %

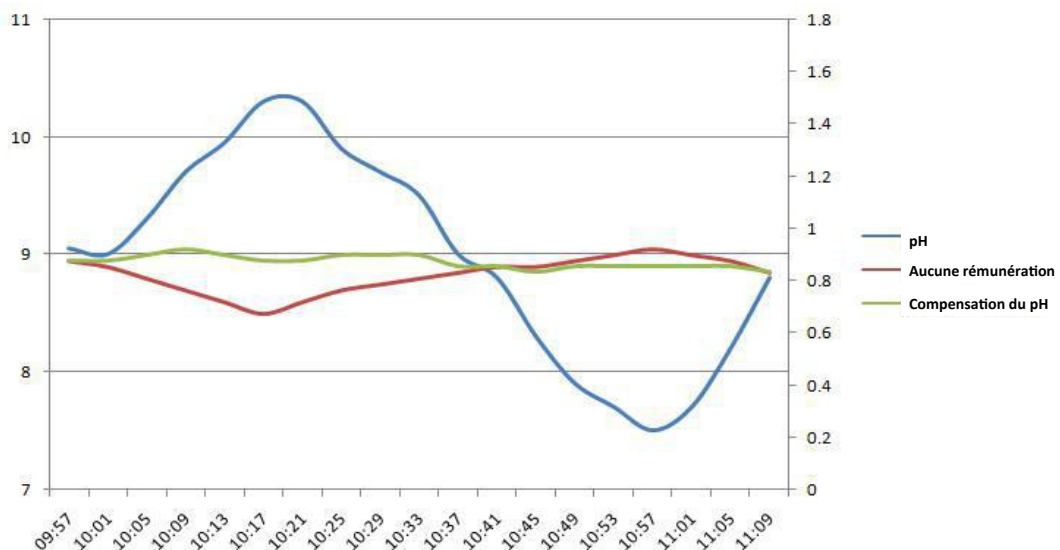
% du signal à pH 8,6 = 78 %

Le facteur de correction appliqué au signal serait de 1,25. Le facteur réel nécessaire se situerait entre 1,28 et 1,20 ; l'erreur dans la mesure du chlore, due à la compensation du pH, n'est donc que de ± 4 %.

Il s'agit là d'une analyse mathématique des erreurs en jeu. La connaissance des signaux nous apprend que tout signal devant être multiplié par un facteur de correction de $\times 10$ souffrira également d'un faible rapport signal/bruit.

Conclusion

La correction/compensation du pH appliquée à un capteur mesurant uniquement l'HOCl entraîne des erreurs très importantes et des rapports signal/bruit très faibles. La même correction/compensation du pH appliquée à un capteur de chlore libre HaloSense donne des résultats bien meilleurs, avec des rapports signal/bruit nettement plus élevés.



Le graphique ci-dessus illustre les erreurs observées sur un véritable capteur de chlore libre HaloSense lorsqu'un échantillon contenant 1 ppm de chlore libre subit des variations de pH allant de 9 à plus de 10, puis descendant jusqu'à 7,5 avant de revenir à 9. Ce graphique montre que la grande majorité des applications ne nécessitera absolument aucune compensation de pH et que, pour celles qui en ont besoin, le capteur de chlore libre HaloSense est le capteur le plus approprié pour appliquer cette compensation.