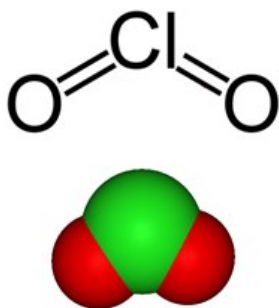


Introduction

Lorsqu'on discute de la désinfection de l'eau, l'utilisation du chlore (hypochlorite) sera généralement l'un des premiers sujets abordés, cependant plutôt que d'être simplement une alternative au chlore, le dioxyde de chlore peut être plus approprié ou efficace pour de nombreuses industries et applications. Cet examen technologique examinera les propriétés et les utilisations du dioxyde de chlore et les méthodes utilisées pour mesurer sa concentration dans l'eau.

Qu'est-ce que le dioxyde de chlore ?

Le dioxyde de chlore est un composé de formule ClO_2 . Il se présente sous la forme d'un gaz vert jaunâtre et ne s'hydrolyse pas dans l'eau, conservant sa structure de gaz dissous en solution. Puissant oxydant, il a d'abord été suggéré comme agent stérilisant dès 1900, mais n'a été utilisé à l'échelle industrielle qu'en 1944¹.



Les propriétés oxydantes du dioxyde de chlore le rendent utile pour la désinfection, et il présente plusieurs avantages par rapport au chlore plus traditionnel. Par exemple, il est plus efficace sur des agents pathogènes spécifiques tels que *Legionella*² ou *Giardia*³.

Lorsqu'il est utilisé correctement, le dioxyde de chlore produit des sous-produits moins nocifs que le chlore et sa capacité de désinfection n'est pas influencée par le pH. Ses propriétés chimiques signifient qu'il peut être rentable car des concentrations plus faibles sont nécessaires par rapport aux autres désinfectants.

Les utilisations du dioxyde de chlore

Bien que, historiquement, le dioxyde de chlore ait été perçu comme dangereux à manipuler (et sous des formes concentrées et gazeuses, il peut certainement l'être), la technologie moderne de génération sur site permet de l'utiliser avec plus de confiance et de sécurité que jamais auparavant; de ce fait, le dioxyde de chlore a trouvé sa place dans de nombreuses applications:

- **Désinfection de l'eau** (eaux usées, procédés industriels, tours de refroidissement, denrées alimentaires, etc.)
- **Blanchiment du bois, de la pâte et du papier**
- **Élimination du Biofilm** grâce à sa capacité à

pénétrer les couches de polysaccharides des capsules bactériennes

- **Oxydant le fer et le manganèse soluble**, permettant une élimination plus facile



Comme pour tous les processus de désinfection qui ont lieu à l'échelle d'une usine, la nécessité d'équilibrer une désinfection appropriée et la rentabilité signifie que des méthodes précises et fiables de mesure du dioxyde de chlore dans l'eau sont nécessaires.

Plusieurs méthodes ont été développées à cet effet, basées sur une variété de principes différents. Ceux-ci incluent:

- **Titration Iodométrique**
- **Spectrophotométrie**
- **Colorimétrie**
- **Ampérométrie à Membrane**

Titration Iodométrique



Cette méthode repose sur le ClO_2 oxydant les ions d'iode en iode, qui peut ensuite être titré avec du thiosulfate de sodium. Des calculs relativement simples peuvent alors être effectués, et la concentration en dioxyde de chlore peut être déduite.

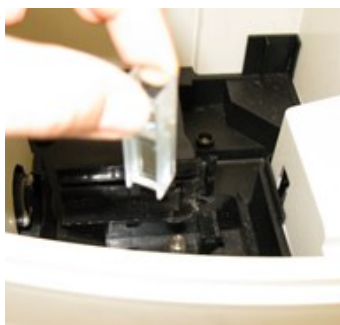
Avantages:

- **Le réglage du pH permet à l'utilisateur de distinguer Cl_2 (chlore), ClO_2 (dioxyde de chlore), ClO_2^- (chlorite) et ClO_3^- (chlorate).** Cela rend la méthode iodométrique idéale pour mesurer différentes espèces de chlore⁴.

Inconvénients:

- **Les titrages peuvent être difficiles et longs à effectuer**, et un niveau de compétence technique plus élevé est requis que pour les autres méthodes.
- **Le dioxyde de chlore, le chlorite et l'hypochlorite ne se distinguent pas facilement** ce qui peut causer des problèmes dans certaines applications.
- **Des erreurs importantes peuvent survenir si plus d'une espèce est présente.**
- **Bien que disponible sous forme de kit de test, la méthode iodométrique n'a pas été adaptée pour l'analyse en ligne.**

Spectrophotométrie



Cette méthode est basée sur la transmission de la lumière. Une longueur d'onde spécifique de la lumière (environ 360 nm dans le cas du dioxyde de chlore) est passée à travers une cuvette contenant l'échantillon, et la transmission/absorption est mesurée.

Plus la concentration de dioxyde de chlore est élevée, plus le niveau de transmission est faible; cela constitue la base de la mesure.

Avantages:

- **Cette méthode est relativement exempte d'interférences** par rapport au titrage iodométrique.
- **Les spectrophotomètres sont faciles à utiliser** et offrent un potentiel de haute précision.

Inconvénients:

- **La précision globale dépend du photomètre utilisé**, avec des modèles de qualité supérieure coûtant des milliers d'Euros.
- **Il existe une interférence connue avec le chlorite**, ce qui peut introduire une imprécision importante⁵.
- **Des spectrophotomètres en ligne existent, mais ils ne sont pas conçus pour le dioxyde de chlore.**

Colorimétrie

L'analyse colorimétrique est basée sur la réaction entre le ClO_2 et un colorant, et la mesure de l'absorbance d'une longueur d'onde spécifique de la lumière après que cette réaction a eu lieu. Les colorants qui peuvent être utilisés comprennent la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD), le rouge de chlorophénol (CPR) et le vert de lissamine (LGB). Chacun de ces colorants a ses propres limites (par exemple, la couleur du DPD change avec le temps, le LGB dépend de la température), mais ils ont également leurs propres caractéristiques positives.



Avantages:

- **La colorimétrie a un potentiel de précision plus élevé que la spectrophotométrie lorsqu'elle est bien exécutée**⁶. Ces types de tests sont bien établis et sont familiers à de nombreux techniciens et personnels du site.
- **Les produits de colorimétrie en ligne sont facilement disponibles auprès de divers fabricants.**

Inconvénients:

- **La plage de fonctionnement du test est limitée par la concentration du colorant**, ce qui impose des contraintes physico-chimiques sur ce qui est possible⁷.
- **La pureté des colorants peut être un problème, conduisant à des inexactitudes**; certaines études rapportent la pureté d'un même colorant allant de 45% à 95%.
- **Certains colorants ne sont pas bien adaptés aux mesures en temps réel en raison de temps de réaction plus longs.**
- **Les colorimètres en ligne nécessitent un approvisionnement continu en réactifs**, ce qui peut être coûteux, et les bouchages des tuyaux peuvent être assez fréquents.

Capteurs ampérométriques à membrane (disponibles auprès de Pi)

Conçus spécifiquement pour la mesure en ligne, ces capteurs à électrodes utilisent un électrolyte spécialisé contenu dans un bouchon-membrane; cette membrane permet au ClO₂ de diffuser dans l'électrolyte, où se produisent au niveau des électrodes:

- **Cathode:** $\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- **Anode:** $\text{Cl}^- + \text{Ag} \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^+$

La libération d'électrons à une électrode et l'acceptation d'électrons à l'autre crée un flux de courant entre elles, qui constitue la base de la mesure.

Avantages:

- **La membrane éloigne les contaminants nocifs des électrodes**, les protégeant.
- **Il y a une faible dépendance au débit.**
- **L'électrolyte est prédéfini, donc l'absence de dioxyde de chlore donne un courant nul**; cela permet une méthode d'étalonnage en un point.
- **Aucun réactif ni méthode de test complexe n'est requis**, ce qui signifie de faibles coûts d'exploitation sur la durée de vie du capteur.
- **Le fonctionnement continu rend ces capteurs idéaux pour la mesure en ligne.**

Inconvénients :

- **Les tensioactifs et les détergents peuvent affecter la membrane**, permettant à l'eau de passer dans l'électrolyte et de provoquer une dérive du signal .
- **Les substances hydrofuges telles que les huiles minérales peuvent obstruer les pores de la membrane**, de sorte que le dioxyde de chlore ne peut pas passer dans l'électrolyte, provoquant une erreur de mesure.
- **Il existe une interférence connue de l'ozone.**

Comment Process Instruments aborde-t-il la mesure du dioxyde de chlore ?

Toutes les approches ci-dessus ont leurs propres forces et faiblesses et la 'méthode idéale' dépend donc des besoins de l'utilisateur final.

En tant qu'entreprise d'instrumentation et de contrôle de l'eau, Pi considère que le dioxyde de chlore est le plus utilisé dans les types d'applications qui favorisent l'analyse en ligne continue. Le choix naturel de Pi est donc les capteurs ampérométriques.



Méthode de Détection	Faible Interférence	Haute Précision	Analyse en Ligne	Sans Réactif	Résistant à l'Écoulement
Titration Iodométrique					N/A
Spectrophotométrie		Dépendant du spectromètre		✓	N/A
Colorimétrie	✓	✓	✓		✓
Ampérométrie (à membrane)	✓	✓	✓	✓	✓

Les analyseurs ampérométriques de dioxyde de chlore DioSense de Pi permettent la mesure réactive et en temps réel du dioxyde de chlore sans la maintenance complexe et les réactifs nécessaires aux systèmes colorimétriques en ligne. Leur fonctionnement sans réactif signifie également des coûts de vie totaux bien inférieurs; une grande entreprise de services publics britannique qui a remplacé 330 capteurs colorimétriques par des sondes ampérométriques a réalisé des économies de près d'un million de livres sur une période de dix ans.

Les sondes ampérométriques à membrane ne nécessitent pas le contrôle de débit strict requis par les systèmes sans membrane, ce qui peut être difficile dans certaines applications et industries. À condition que certaines conditions de base soient remplies (telles qu'une absence de tensioactifs et de détergents dans le flux de processus), les capteurs à membrane sont simples à installer, à étalonner et à entretenir.

Références

1. US Environmental Protection Agency: Office of Water, *Alternative Disinfectants and Oxidants Manual*, chapter 4: Chlorine Dioxide (EPA, 1999)
2. Zhang, Z.; McCann, C.; Stout, J.; Piesczynski, S.; Hawks, R.; Vidic, R.; Yu, V. "Safety and Efficacy of Chlorine Dioxide for Legionella control in a Hospital Water System" (2007). *Infection Control and Hospital Epidemiology*. **28** (8): 1009–1012
3. US Environmental Protection Agency: Office of Water, *Alternative Disinfectants and Oxidants Manual*, chapter 4: Chlorine Dioxide (EPA, 1999)
4. Körtvélyesi, Z. *Analytical Methods for The Measurement of Chlorine Dioxide and Related Oxychlorine Species in Aqueous Solution* (University of Miami, 2004)
5. Gordon G. & Körtvélyesi, Z. "Chlorite Ion Interference in The Spectrophotometric Measurement of Chlorine Dioxide" (2004). *Journal (American Water Works Association)* **96** (9): 81-87
6. Min Song et al. "Measurement of Chlorine Dioxide in Water by DPD Colorimetric Method" (2018) *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **108** 042102
7. Körtvélyesi, Z. *Analytical Methods for The Measurement of Chlorine Dioxide and Related Oxychlorine Species in Aqueous Solution* (University of Miami, 2004)