

Mesure analytique du chlore en continu : deux méthodes et plusieurs variantes

TMR propose un large choix d'équipements pour la mesure, la régulation et le dosage pour automatiser les procédés en fonction des conditions de service requises et des objectifs technico-économiques.

Par Jean Guilhem, Technoscope

ABSTRACT

Continuous analytical chlorine measurement: two methods and multiple variants.

Drinking water, process water, pool water, etc. applications requiring continuous chlorine level measurements are numerous and varied. Analytical measurement systems, based on two different principles: amperometry and colorimetry, along with several variants, are designed to meet the specific requirements of the various processes.

Eau potable, eaux de process, eaux de piscines... Les applications nécessitant un contrôle en continu du niveau de chlore sont aussi nombreuses que variées. Aux exigences particulières des différents procédés répondent des systèmes de mesure analytique qui reposent sur deux principes différents, ampérométrie et colorimétrie, avec plusieurs variantes.

Eaux potables, eaux utilisées pour la production, eaux de baignades sont autant d'applications diverses

et variées nécessitant une mesure et un contrôle en continu du niveau de chlore. Chlore et dioxyde de chlore sont utilisés

L'analyseur CLF10 de Hach-Lange permet de mesurer le chlore libre par ampérométrie avec tampon pH intégré à l'électrode (pH 4-9) et détection de débit échantillon.



Deux méthodes, plusieurs variantes

Pour de l'eau propre, la méthode ampérométrique concerne le chlore libre et le chlore actif. La cellule ampérométrique se base sur la transformation du chlore total en un courant électrique. Deux électrodes introduites dans un électrolyte sont en contact avec le milieu par l'intermédiaire d'une membrane. Une cathode en platine tient lieu d'électrode de travail et une anode recouverte d'halogénure d'argent de contre-électrode et d'électrode de référence.

Le chlore total présent dans le milieu diffuse à travers la membrane. La tension de

pour désinfecter l'eau, pour l'hygiène des piscines et les processus de nettoyage industriels.

Ces oxydants (chlore ou dérivés de chlore inorganiques), selon les conditions de service, doivent être dosés pour détruire bactéries pathogènes, champignons et virus. Une concentration trop faible nuit à la qualité voire à l'effectivité de la désinfection, tandis qu'une concentration trop élevée est source de corrosion, d'altération du goût, d'irritation de la peau, voire de troubles plus graves.

En fonction des différents niveaux d'exigences qu'il faut atteindre, les points clés doivent être examinés

afin de retenir un analyseur correct de chlore en continu. Mais quel type d'analyseur choisir pour une application donnée? Deux méthodes permettent de mesurer en

continu le niveau de chlore: la méthode ampérométrique et la méthode colorimétrique. Elles sont utilisées par de nombreux fournisseurs d'équipements d'analyse tels que ABB, Anael, Aquacontrol, Bamo Mesures, Cifec, Endress+Hauser, Hach-Lange, Hanna-Instruments, Heito, Mesureo, Proanatec, ProMinent Swan, S::can, TMR ou encore Syclope Electronique.

Chacune comporte plusieurs variantes et options.

polarisation entre les deux électrodes provoque une réaction électrochimique. Le courant en résultant est mesuré comme signal primaire (principe de mesure ampérométrique). Ce signal est proportionnel à la concentration en chlore dans la gamme de travail de la cellule et ne dépend que légèrement du pH pour ce type de cellule. Cependant, une ampérométrie capable de mesurer du chlore actif, nécessite une compensation de pH pour un affichage en chlore libre.



Le Chloromax CCS142D développé par Endress+Hauser, associé au transmetteur Liquiline, permet de mesurer le chlore libre actif. Grâce au montage sur platine, l'ensemble capteur/transmetteur est livré clé en main pour une mise en service et une maintenance facilitées.



L'Aquachlore de Heito contrôle en continu la teneur en chlore actif, le pH et la température de l'eau. Cet appareil est utilisable dans de nombreux domaines tels que les réseaux d'eau potable, les circuits d'eau chaude, les piscines, grâce à une large plage de mesure (0,01 mg/l - 5 mg/l) de chlore actif. Le branchement en direct de deux pompes doseuses gère automatiquement la régulation du chlore et du pH.

Le moniteur AMI Codes-II cc de Swan repose sur la méthode colorimétrique en continu (DIN EN ISO 7393-2 et ASTM 4500-Cl G). Il permet le contrôle automatique des désinfectants dans l'eau potable, l'eau chaude sanitaire, les eaux de loisirs, etc....



Swan

Suivant ce principe, Swan propose une ampérométrie à trois électrodes avec des cellules en platine sans membrane. Ce capteur "à vie" se montre inusable et autonettoyant pour un coût d'exploitation pratiquement nul. L'application de la méthode ampérométrique concerne des eaux propres car le procédé se montre aléatoire en présence de chlore stabilisé, de tensioactifs et de fortes teneurs en fer et manganèse, voire même avec passivation du capteur en cas de mesure d'absence de chlore...

Principe analogue pour l'Aquaduo proposé par Heito qui trouve de nombreuses applications en contrôle continu de la qualité des eaux de piscines avec la possibilité offerte d'un traitement automatique. Présenté dans un boîtier étanche IP 65, il mesure en parallèle pH et potentiel d'oxydoréduction afin de quantifier la teneur en désinfectant. Il est associé à une sonde combinée à trois électrodes Verre/Référence/Platine étudiée pour être insérée facilement sur tous les types de canalisation. En option, pH et potentiel d'oxydoréduction

La sonde chlore potentiostatique à double anneaux platine de B&C Electronics commercialisée par Aquacontrol est utilisée notamment pour le contrôle du chlore en eau potable avec une grande stabilité du zéro et un entretien quasiment nul.

peuvent être régulés par deux pompes qui se branchent directement sur l'Aquaduo. Toujours présenté en boîtier IP 65, l'Aquachlore du même fournisseur contrôle en continu la teneur en chlore actif, le pH et la température de l'eau. Cet appareil est utilisable dans de nombreux domaines tels que les réseaux d'eau potable, les circuits d'eau chaude, les piscines, grâce à une large plage de mesure (0,01 mg/l - 5 mg/l) de chlore actif. Le branchement en direct de deux pompes doseuses gère automatiquement la régulation du chlore et du pH. Le chlore actif, HClO, étant la forme la plus désinfectante du chlore, une cellule ampérométrique à trois électrodes mesure le courant induit par la concentration du chlore actif. Un potentiel de référence est appliqué à l'électrode d'argent qui permet le développement d'une réaction électrochimique spécifique entre électrode de travail, couverte d'une membrane de diffusion et contre électrode.

Autre capteur ampérométrique à membrane, le Chloromax CCS142D développé par Endress+Hauser. Cet appareil, associé au transmetteur Liquiline, permet de mesurer le chlore libre actif. Il est insensible aux interférences électromagnétiques. Ce capteur est muni de la technologie numérique Memosens : les données d'étalonnage sont stockées dans la tête du capteur et l'absence de contact

métallique évite la corrosion. Fiabilité de mesure quasi indépendante du débit, intervalles d'étalonnage et de maintenance longs avec échange de membrane par une cartouche à membrane pré-confectionnée définissent cet instrument. Grâce au montage sur platine, l'ensemble capteur/transmetteur est livré clé en main pour une mise en service et une maintenance facilitées. Les CL17 CLF-10 sc/CLT-10 sc de Hach-Lange, sont également des analyseurs analogiques photométriques pour la détermination du chlore total ou libre, conformément à la norme DIN EN ISO. Ces capteurs numériques ampérométriques, pour une détermination sans réactif du chlore libre ou total, sont des instruments automatiques compatibles et fiables grâce à la méthode DPD photométrique, conformément à la norme DIN 38408. Etalonnés en usine, leurs mesures sont effectuées en temps réel avec la possibilité d'une réponse rapide. À noter que ces analyseurs disposent d'une compensation du pH intégrée, sans électrode de pH supplémentaire. Leur capteur à trois électrodes reste stable pour des plages de mesure de 0,03 à 5 mg/L Cl₂ et 0,03 à 10 mg/L Cl₂.

La colorimétrie : pour des qualités d'eaux variables

Pour toutes les qualités d'eau (turbidité variable), la seconde méthode pour mesu-



Tethys Instruments

L'UV300-5D de Tethys Instruments regroupe cinq paramètres en un unique boîtier. L'appareil est capable d'évaluer le chlore résiduel, la turbidité, le pH, la conductivité et la température.

Aquacontrol

Comme il n'est pas facile de s'y retrouver dans le choix de méthodes et d'options, Bamo Mesures propose des capteurs spécifiques adaptés à chaque cas de figure. Le capteur CCK assure la détection de chlore libre et de dioxyde de chlore sous pression avant osmose inverse.



Bamo Mesures

rer le chlore en continu dite "colorimétrique en ligne" pour chlore libre et chlore actif exprime le chlore libre car les réactifs DPD (N-N diéthyl paraphénylènediamine) sont toujours tamponnés et la réaction se fait à pH constant.

Une sonde de pH est alors nécessaire pour une traduction en chlore actif.

Pour le chlore libre et actif, le chlore total et les chloramines (mono et di-chloramines), cette méthode est également employée.

La mise en évidence de la monochloramine se fait par ajout instantané d'iodure de potassium (KI). Après un temps de contact de 90 s, la mesure de chlore total est déterminée. La dichloramine est calculée.

Présent sur ces deux types de mesures, Swan propose un analyseur colorimétrique en continu (AMI CODES II) ou (AMI CODES II CC) pour chloramines, photomètre de process à écoulement libre.

« Nous pratiquons la mesure en continu du chlore résiduel par colorimétrie, méthode au DPD, principe qui a l'avan-

tage d'être plus stable que par électrode, précise de son côté Philippe Minghetti chez Tethys Instruments SAS. Notre particularité est de proposer un appareil (UV300-5D) qui regroupe cinq paramètres en un unique boîtier. De ce fait, cet ensemble se montre bien plus économique que cinq appareils séparés. L'appareil est donc capable d'évaluer le chlore résiduel, la turbidité, le pH, la conductivité et la température. Ce "cinq en un" constitue les mesures de base pour l'eau potable ».

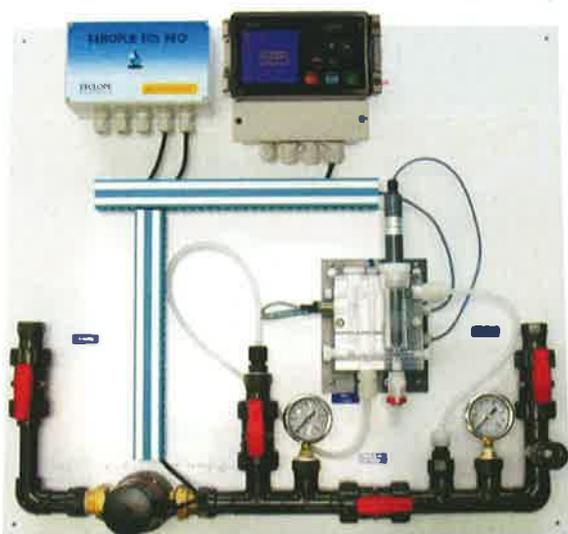
Chez Endress+Hauser, le Stamolys CA71CL est un analyseur photométrique compact pour la mesure de chlore libre et chlore total dans les usines d'eau potable et dans les stations de traitement de l'eau de process. Disponible aussi en version deux voies, il se présente en boîtier GFK ou inox. L'appareil avec étalonnage automatique et auto-nettoyage, mémorise les valeurs mesurées sur un transmetteur intégré. Le constructeur propose diverses préparations d'échantillons pour installations

immergées ou chambre de passage, qui peuvent éventuellement être installées dans des applications existantes pour la mesure de chlore total (eau potable, de piscine, industrielle ou eaux usées).

Des capteurs spécifiques adaptés à chaque cas de figure

Comme il n'est pas facile de s'y retrouver dans ce choix de méthodes et d'options, certains fournisseurs proposent des solutions de capteurs spécifiques adaptées à chaque cas de figure.

« À ce jour, nous avons réalisé des ensembles de mesure pour des applications variées telles que la régulation de pH et de chlore libre pour les piscines (capteur CC1), la régulation de pH et de chlore libre pour des réseaux d'eau potable (capteur CS2.3), la régulation de chlore libre d'eau de mer pour une installation de thalasso-thérapie (capteur CS2.3), la régulation de chlore libre sur du lavage de



Syclope Electronique

Pour lutter contre les problématiques légionnelles, Syclope Electronique propose des solutions de mesure et dosage du chlore actif en continu dans les circuits d'eau chaude sanitaire. Elles reposent sur un système ampérométrique sans perte d'eau avec possibilité de compensation du pH et suivi en temps réel et à distance des consommations d'eau, des données relatives à la qualité de l'eau, historique, envoi d'alarmes... etc.

Valider périodiquement la mesure

La mesure de chlore libre ou total chez Metrohm peut se faire soit par colorimétrie à la DPD dans le domaine du mg/L soit par titrage iodométrique pour des concentrations élevées (g/L). La mesure de chlore permet de connaître le taux de Cl_2 présent dans une eau potable avant distribution dans le réseau par exemple, ou encore de réguler un procédé de désinfection d'eau de process pour parer notamment au risque de légionellose. Dans les usines d'eau potable, le titrage iodométrique sera plutôt appliqué à la régulation de l'injection

de chlore dans un bassin de préparation avant dilution et distribution au réseau.

En version colorimétrique, l'analyseur (Alert ou ADI2019) prélève 10 ml d'échantillon, additionné ensuite de tampon et de DPD, puis mesure l'absorbance dans une cuve de 30 mm de trajet optique, avant et après addition des réactifs. Cette mesure différentielle permet de s'affranchir de la couleur ou la turbidité éventuelle d'un

échantillon). La concentration est ensuite calculée à partir des absorbances via une courbe d'étalonnage mémorisée, puis la mesure est adressée à une sortie analogique. Les mesures de chlore libre et total suivent les normes ISO 7393/2 avec un réactif adapté pour chaque cas.

Lorsqu'un équipement analytique commande une régulation, il est conseillé de procéder à une validation périodique et



automatique de la mesure. L'ADI2019 peut effectuer automatiquement ce type de contrôle en remplaçant l'échantillon par de l'eau déminéralisée. Cela permet de véri-

fier tout d'abord le zéro de la mesure puis un 100 % échelle par injection d'une dose concentrée d'étalon directement dans la cuve de mesure. Si le résultat est bien constaté au sein d'un intervalle consigné par l'utilisateur, la mesure est validée. Ce test est programmé à une fréquence déterminée choisie par l'utilisateur. Ce type de procédure permet de garantir une grande fiabilité à la régulation.

La mesure du chlore libre à de fortes teneurs (jusqu'à 2 g/L) est réalisée chez Anaël à l'aide d'un spectrophotomètre UV en ligne FPA4100. La mesure est effectuée en continu pour une réponse instantanée de l'analyseur, permettant à l'exploitant de gérer au mieux ses ajouts de chlore pour le traitement des odeurs. Le FPA4100 permet ainsi des économies substantielles sur la consommation de javel.



Anaël

légumes (capteur CL4.1), la régulation de chlore libre sous pression pour des bal-

Bien choisir les types de sondes utilisées

Pour s'adapter parfaitement aux applications et aux process, ProMinent fabrique deux types de sondes de mesure ampérométrique : celles à deux électrodes recouvertes d'une membrane et celles à trois électrodes sans membrane appelé aussi potentiostatique. Les critères de sélection d'une sonde sont déterminés en fonction du type de chlore (organique ou inorganique), du pH, de la présence de particules solides ou encrassantes dans l'eau, de la plage de mesures qui va par



exemple de 0 à 0,5 ppm en eau potable, de 0 à 5 ppm en piscine, de 0 à 100 ppm lors de lavage de légume du chlore, etc. Dans les faits, la sonde à membrane a majoritairement la faveur car elle est sélective et non tributaire des variations de débit dans la chambre d'analyse. La sonde de type ampérométrique permet aussi une réelle mesure en continu (fréquence d'analyse : 3 fois à la seconde), ce qui est très important pour des boucles de régulation en ligne de type PID.

néo thérapies médicalisées (capteur AS3), la régulation de chlore libre et de dioxyde de chlore sous pression sur des réseaux d'eau chaude sanitaire (capteur AS3) et la détection de chlore libre et de dioxyde de chlore sous pression avant osmose inverse (capteur CCK), souligne Pierre-Yves Bichon, Responsable Produit Analyse Chez Bamo Mesures. Ces capteurs sont associés au contrôleur Bamophox 194, qui affiche et régule en fonction des différents cas de figures et des demandes clients ».

En cas de présence de détection de débit sur l'installation, la Bamophox sécurise l'injection afin d'éviter tout risque de surdosage nocif à la qualité de l'eau désinfectée.

« Nous avons aussi fourni des ensembles de mesure pour des paramètres complémentaires tels que l'ozone, l'acide péraétique et le peroxyde d'hydrogène », conclut Pierre-Yves Bichon.

Syclope Electronique a développé de son côté des unités autonomes dédiées au traitement des eaux sur sites isolés conçues pour mesurer et réguler des paramètres tels que le chlore, le pH, la conductivité, la salinité, etc... Il s'agit d'une solution clé en main adaptable à chaque site et problématique technique. L'unité, autonome, est alimentée en 24 V par l'intermédiaire de panneaux solaires dont le dimensionnement est fonction de l'ensoleillement et de l'autonomie souhaitée. ■



L'analyseur-régulateur PCA 330 de HANNA instruments permet de contrôler et de réguler en continu, en toute autonomie, les concentrations de chlore libre et total, le pH, le potentiel rédox et la température.



Hach-Lange

L'analyseur colorimétrique de chlore CL17 de Hach-Lange repose sur une méthode rapide et fiable pour détecter la présence de chlore résiduel libre ou total. Il fonctionne sans interruption et assure une désinfection garantissant la conformité aux réglementations. Il se caractérise par une faible consommation de réactifs et à un entretien limité.