

Dossier

L'Eau de Javel

Solution aqueuse d'hypochlorite de sodium



Chambre Syndicale Nationale de l'Eau de Javel

118 avenue Achille Peretti - 92200 NEUILLY-SUR-SEINE

Tél. : 01 47 47 89 13 - Fax : 01 47 47 07 51

e-mail : csnej@wanadoo.fr - www.eaudejavel.fr

Sommaire

Généralités p. 2 à 9

- 1 Historique
- 2 Fabrication de l'hypochlorite de sodium
- 3 Dénomination des Eaux de Javel
- 4 Notion de "chlore actif", "chlore actif libre" et "chlore total"
- 5 Propriétés physico-chimiques
 - 5-1 - Caractéristiques physico-chimiques de l'Eau de Javel
 - 5-2 - Influence du pH
 - 5-3 - Rétrogradation et instabilité
 - 5-4 - Conservation
- 6 Action désinfectante de l'Eau de Javel
- 7 Sécurité pour l'homme
- 8 Sécurité pour l'environnement
- 9 Avantages et qualités de l'Eau de Javel

Teneur en chlore actif des Eaux et Concentrés de Javel p. 10 à 16

- 1 Principe
- 2 Inventaire des différentes méthodes d'analyses
- 3 Détermination de la densité, de la teneur en chlore actif et en chlore total

Table de correspondance p. 17 à 21

- 1 Indication de la concentration des produits
- 2 Matières premières
- 3 Observations et explications
- 4 Table de correspondance

Méthode de dosage de la soude p. 22 à 24

- 1 Détermination des alcalinités libre et totale dans les solutions d'hypochlorite de sodium (méthode volumétrique)
- 2 Détermination des alcalinités libre et totale dans les solutions d'hypochlorite de sodium (méthode potentiométrique)

Annexe p. 25

- Annexe I : Procédure de mesure du pH

Généralités

1 Historique

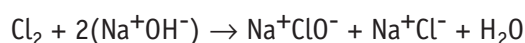
Après la découverte du chlore “esprit de sel déphlogistiqué” par **Scheele** en 1774, le chimiste français **Berthollet** a travaillé sur les solutions blanchissantes de ce gaz en 1787.

Une fabrique chimique, près de Paris, dirigée par Léonard Alban, “La compagnie Javel”, installée dans le petit village du même nom, adapta le procédé Berthollet. Cette fabrique était financée par des nobles et soutenue par le Comte d’Artois, frère de Louis XVI. C’est là qu’en 1787 fut réalisée la dissolution du chlore gazeux dans une solution de potasse permettant d’obtenir une solution concentrée stable appelée “liqueur de Javel”. En 1820, **Labarraque** remplaça la potasse par de la soude, plus économique, et obtint ainsi des solutions d’hypochlorite de sodium utilisées pour la désinfection.

L’Eau de Javel, utilisée depuis plus de 200 ans, correspond à des solutions d’hypochlorite de sodium.

2 Fabrication de l’hypochlorite de sodium

La fabrication de l’hypochlorite de sodium se fait selon la réaction :



Au début du 20^e siècle, l’industrie du chlore et de la soude qui s’est développée rapidement a modifié les procédés traditionnels.

L’hypochlorite de sodium est fabriqué par l’absorption de chlore sur une solution de soude à plus de 18 %.

Le chlore et la soude sont obtenus par l’électrolyse de la saumure. Le chlore est ajouté ensuite sous forme gazeuse à la soude.

Dans la fabrication par le procédé standard de l’hypochlorite de sodium à **13 % de chlore actif** (50° chl.), la quantité de chlorure de sodium (NaCl) est maintenue telle quelle.

Dans le cas de la fabrication de l’hypochlorite de sodium à **24 % de chlore actif** (100° chl.), une grande partie du sel est éliminée par précipitation et filtration.

Un excès de soude est maintenu dans les solutions d’hypochlorite de sodium afin de stabiliser le pH à au moins 12 et afin de limiter la vitesse de décomposition.

3 Dénomination des Eaux de Javel

La commercialisation des Eaux et Concentrés de Javel en France est réglementée par le décret n° 2001-881 du 25 septembre 2001 portant application de l’article L.214-1 du code de la consommation en ce qui concerne les préparations, les Concentrés et les Eaux de Javel.

4 Notion de “chlore actif”, “chlore actif libre” et “chlore total”

- L’expression “chlore actif” correspond au concept scientifique de “available chlorine” (soit chlore disponible). Le chlore actif (available chlorine) correspond à l’ion ClO^- et aux gaz HOCl et Cl_2 dissous dans l’eau (solution assez concentrée et alcaline).
- L’expression “chlore actif” désigne, en réalité, un pouvoir oxydant qui correspond bien au double de la quantité de chlore sous forme de NaOCl dans une solution assez concentrée et alcaline.

- L'expression "chlore actif libre" correspond au concept américain de "active chlorine". Le "chlore actif libre" correspond aux gaz HOCl et Cl₂ dissous dans l'eau (solution très diluée en milieu neutre ou acide).
- L'expression "chlore total" désigne le chlore sous toutes ses formes : hypochlorite, mais aussi le chlorure de sodium qui pourrait, d'ailleurs, être éliminé, ainsi que les chlorites et les chlorates.

Chlore actif (= available chlorine)	Ion hypochlorite ClO ⁻ gaz dissous : - acide hypochloreux HOCl - chlore Cl ₂
Chlore actif libre	gaz dissous : - acide hypochloreux HOCl - chlore Cl ₂
Chlore total	Hypochlorite de sodium NaOCl Chlorure de sodium NaCl Chlorite de sodium NaClO ₂ Chlorate de sodium NaClO ₃

Les Eaux de Javel sont des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium et il serait plus simple d'exprimer leur concentration en pourcentage d'hypochlorite de sodium, comme c'est le cas du continent nord-américain.

Il y a 2,7 % d'hypochlorite de sodium dans une solution d'Eau de Javel à 2,6 %.

Il y a 10 % d'hypochlorite de sodium dans une solution d'Eau de Javel à 9,6 %.

5 Propriétés physico-chimiques

L'Eau de Javel est une solution aqueuse et alcaline d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium.

On dit souvent que la chimie minérale est moins compliquée que la chimie organique. Cependant, l'Eau de Javel dans sa constitution et par les phénomènes chimiques qui en découlent peut être plus complexe que de nombreuses molécules organiques.

La simplicité de sa formule chimique, de son mode de fabrication et de ses emplois est trompeuse. Notre but est de faire apparaître que les qualités fondamentales de ce produit sont dues à son instabilité, phénomène physico-chimique complexe et reconnu.

Si l'on se reporte à la méthode dite du blanchiment sur pré, employée à la fin du 18^e siècle dans l'industrie textile, on comprend qu'à la naissance de l'Eau de Javel, les études aient porté en priorité sur l'application dans cette industrie en plein essor à cette époque.

Mais depuis, chercheurs et utilisateurs se sont efforcés de comprendre et d'expliquer les phénomènes physico-chimiques de l'instabilité des Eaux de Javel, source de leur efficacité dans tous les domaines : blanchiment, détachage, désinfection, désodorisation...

Tous les travaux effectués font état de la présence d'acide hypochloreux libre (HOCl) dans les Eaux de Javel. Cet acide hypochloreux fut découvert par le chimiste français **Balard** (1802-1876). L'acide hypochloreux est un gaz (non ionisé) dissous dans l'eau tout en restant très peu ionisé.

L'acide hypochloreux est à la base de l'activité désinfectante inégalable de l'Eau de Javel.

5-1. - Caractéristiques physico-chimiques de l'Eau de Javel

L'analyse d'une Eau de Javel traditionnelle à la sortie de l'atelier de conditionnement est la suivante :

Caractéristiques indicatives

Pourcentage de chlore actif : 2,6 %

Densité : $1,035 \pm 0,01$

Chlore actif : $26,9 \text{ g / l} \pm 0,1$

Alcalinité libre : inférieure à 1 % exprimée en soude libre

5-2. - Influence du pH

Mesure du pH des solutions d'hypochlorite de sodium

A des pH élevés, les électrodes en verre subissent des interférences en présence d'ions Sodium. Avec des électrodes de verre classiques l'effet devient perceptible à des pH autour de 10,5. Afin de limiter l'apparition de cette erreur, les mesures de pH au dessus de 10 devraient être réalisées avec des électrodes alcalines. Pour cette raison, la mesure du pH ne doit pas être utilisée pour caractériser l'hypochlorite de sodium. Il faut lui préférer la détermination de la teneur en soude libre.

Si l'on souhaite néanmoins réaliser une mesure du pH, il faut utiliser la procédure décrite en annexe I.

Influence du pH sur la constitution des Eaux et Concentrés de Javel

Les courbes des graphiques 1 à 3 illustrent l'influence du pH sur la constitution du chlore actif libre contenu dans les Eaux et Concentrés de Javel, ce chlore étant composé soit de chlore dissous (Cl_2) et d'acide hypochloreux (HOCl), soit d'ions hypochlorites (ClO^-) et d'acide hypochloreux.

En superposant les graphiques 1 et 2 on obtient le graphique 3.

Le graphique 1 indique les quantités d'acide hypochloreux présent dans une Eau de Javel en fonction des valeurs de pH.

On constate que pratiquement entre les valeurs de pH = 4 et pH = 6, tout le chlore est sous forme d'acide hypochloreux HOCl , gaz dissous non ionisé.

Le graphique 2 représente les concentrations en chlore dissous et en ions hypochlorites en fonction des valeurs de pH.

On constate qu'aux valeurs de pH supérieures à 5, l'ionisation de l'hypochlorite va croissante pour être totale aux valeurs supérieures à 9. A cette valeur, tout le chlore est sous la forme d'ions hypochlorites (ClO^-) :

NaOCl sous la forme $\text{ClO}^- + \text{Na}^+$

Aux valeurs de pH acide inférieures à 4, le chlore dissous (Cl_2) devient la forme prédominante du "chlore actif libre", soit :

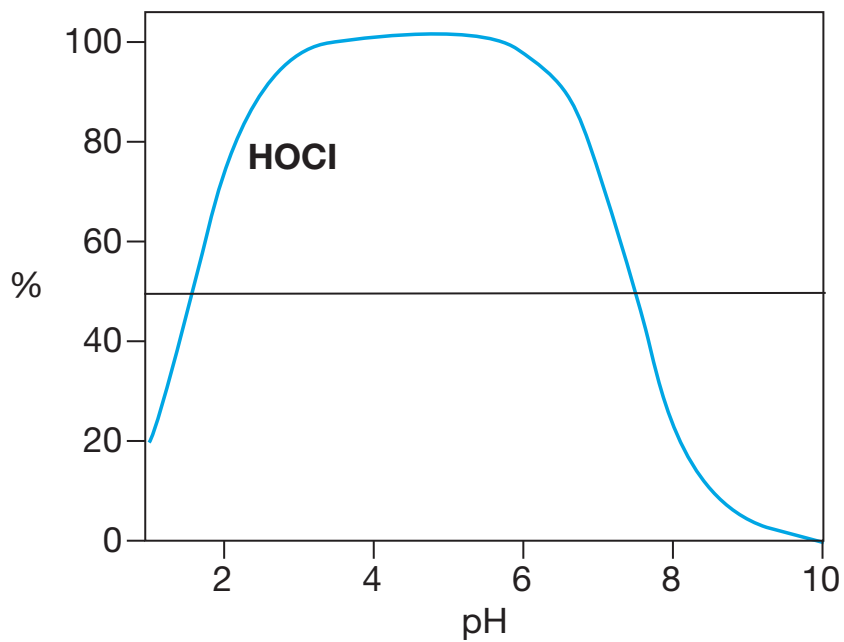


En raison de cette instabilité due à de nombreux facteurs et en fonction de la valeur du pH du milieu où elle est utilisée, l'Eau de Javel peut agir de façons différentes :

- aux valeurs de pH inférieures à 5, elle agira par chloration (présence de chlore et d'acide hypochloreux dissous, en proportion variant en fonction du pH) - voir graphique 1,
- aux valeurs de pH supérieures à 5, elle agira par oxydation, transformation en acide hypochloreux et libération d'oxygène gazeux (présence d'acide hypochloreux et d'ions hypochlorites, en proportion variant en fonction du pH) – voir graphique 2. C'est notamment ce qui se passe dans le cas du blanchiment du linge.
- à pH = 7,5 les concentrations en acide hypochloreux et en hypochlorites sont très voisines de 50 % (point E du graphique 3).

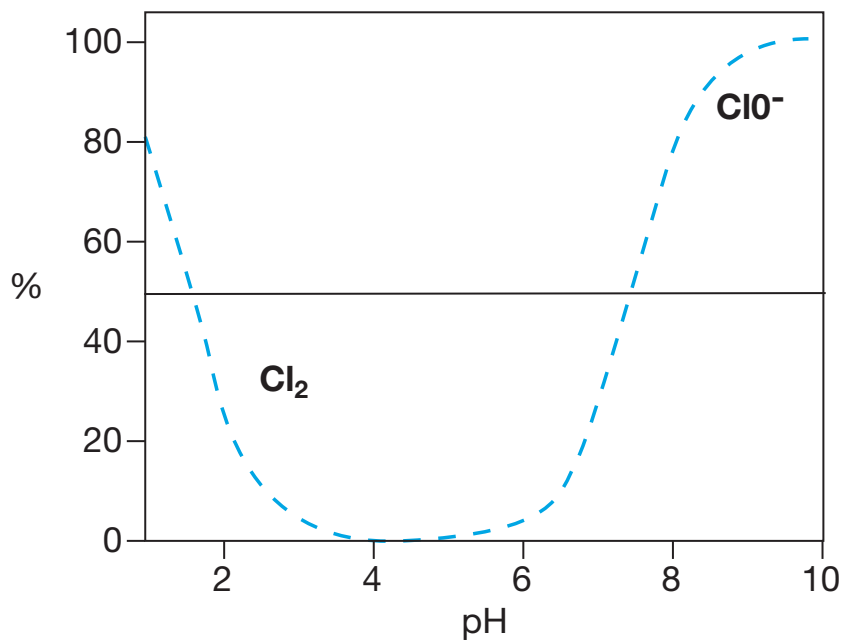
Graphique 1

Présence de l'acide hypochloreux en %

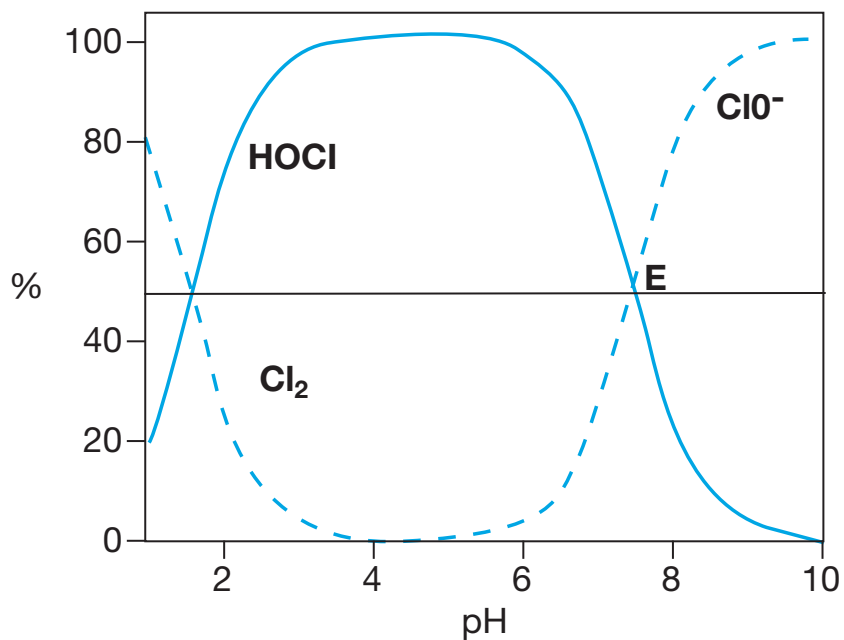


Graphique 2

Présence du chlore dissous et des ions hypochlorites Cl_2 et ClO^- en %



Graphique 3



5-3. - Rétrogradation et instabilité

Instabilité des hypochlorites

Lorsque l'on dissout le chlore gazeux stable dans l'eau ou la soude, on obtient des ions chlorures Cl^- stables et des ions hypochlorites ClO^- instables.

Sous la forme HOCl non ionique, le produit est particulièrement actif et instable. L'acide hypochloreux est beaucoup plus instable que l'ion hypochlorite obtenu pour les pH élevés.

La présence d'un excès d'alcalinité aura un double rôle stabilisateur :

- il maintiendra une teneur quasi nulle en HOCl
- il protégera la solution contre le CO_2 de l'air qui, dissous dans l'eau, ferait baisser le pH jusqu'à la formation de HOCl .

La forme finale de dégradation des formes oxydées du chlore sera le chlorure (Cl^-). Mais une forme stable très oxydée du chlore, le chlorate (ClO_3^-) sera présente dans la solution avant d'être elle-même dégradée en Cl^- .

Facteurs de rétrogradation

Les chercheurs sont d'accord pour admettre que les réactions conduisant à la rétrogradation de l'Eau de Javel ont des cinétiques différentes. Ces réactions peuvent avoir lieu successivement ou simultanément et sont toutes influencées par des éléments extérieurs.

Les cinétiques de décomposition sont d'autant plus élevées que les concentrations sont importantes. En particulier, le Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif se décompose plus vite que l'Eau de Javel à 2,6 %.

La lumière et la chaleur favorisent la rétrogradation sous la forme de chlorates et de chlorures.

1) Les réactions chimiques correspondantes aux observations ci-dessus sont les suivantes :



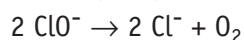
Cette réaction se fait en 2 temps :

- a) $2 \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_2^-$ (réaction lente)
- b) $\text{ClO}_2^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$ (réaction rapide)

Cette vitesse de dégradation est accélérée en présence de métaux (cuivre, nickel, cobalt, manganèse, fer et leurs alliages).

De plus, une teneur élevée en ions Cl^- , c'est-à-dire en chlorures, facilite la rétrogradation. Au contraire, une teneur en chlorures inférieure à la quantité normale assure une meilleure stabilité.

2) Par ailleurs, il existe une dégradation avec formation d'oxygène probablement favorisée par les ions métalliques précités :



3) La réduction de la teneur en soude libre par carbonatation (à l'air libre) entraîne l'accélération de la vitesse de dégradation.

5-4. - Conservation

La rétrogradation et les propriétés des Eaux et Concentrés de Javel sont dues à la lumière, à la température et à la présence de métaux.

Les conditions de fabrication sont donc importantes pour assurer une meilleure conservation :

- pureté des matières premières mises en jeu
- absence d'ions métalliques
- choix des équipements de fabrication.

On a cherché les moyens de stabiliser l'Eau de Javel. Jusqu'à présent, ce sont les bonnes conditions de température, de propreté au cours de la fabrication et la conservation qui permettent un ralentissement notable de la rétrogradation dans le temps. Mais on ne peut stopper totalement cette rétrogradation.

La maîtrise de ce produit est délicate, sa conservation dans le temps est d'autant plus difficile que l'Eau de Javel est concentrée.

C'est pourquoi, il est recommandé de conserver les Eaux et Concentrés de Javel à l'abri de la lumière, de la chaleur et de ne pas utiliser d'emballages métalliques.

6 Action désinfectante de l'Eau de Javel

L'action désinfectante de l'Eau de Javel en milieu aqueux est principalement liée à l'action de l'acide hypochloreux (HOCl). Cette forme peu ionisée du chlore dans l'eau pénètre facilement au travers des parois et des membranes cellulaires des entités microscopiques : virus, bactéries, spores, champignons, parasites. Dans certaines situations, la forme chlore gazeux (Cl_2) peut même exister lorsque des pH inférieurs à 4 existent localement; elle pénètre très facilement les membranes cellulaires.

Le chlore actif libre présent dans la solution agira de 2 façons : par un caractère oxydant général et par l'action immédiate et spécifique de chloration des fonctions aminées des protéines. On peut rappeler qu'un cm^3 de solution à 0,1 g de chlore actif / m^3 contient un peu moins de 1 million de milliards de molécules de chlore ou d'acide hypochloreux.

Dans un environnement contenant des matières azotées (ammonium ou amines), le chlore actif sera consommé avec formation de monochloramines. La concentration en désinfectant ne sera donc pas la concentration initiale du milieu en chlore, mais le chlore résiduel. Les monochloramines sont elles-mêmes légèrement désinfectantes.

Suivant la concentration en acide hypochloreux et les temps de contact avec les micro-organismes, l'action pourra être majoritairement inhibitrice ou destructrice ou une combinaison des deux. La forme la plus évidente de l'efficacité destructrice de ce produit est l'éclatement des bactéries (lyse bactérienne). Certaines molécules de HOCl peuvent en effet pénétrer jusqu'au cytoplasme de la bactérie et agir sur les protéines dirigeant les fonctions vitales de la bactérie. Par contre en face des prions, des virus ou des membranes des bactéries gram+ et gram -, l'action de l'acide hypochloreux sur les fonctions aminées inhibera l'action de ces prions, virus ou bactéries. Pour les autres micro-organismes : champignons, parasites et spores, une combinaison de ces différents modes d'action aura lieu. Pour chacun des micro-organismes, on peut déterminer la combinaison d'une concentration en chlore résiduel et d'un temps de contact spécifique en vue de l'inhiber ou de le détruire plus ou moins totalement.

Deux avantages de l'acide hypochloreux sont sa courte durée de vie dans l'environnement et le fait que ses produits de réaction : chlorure, monochloramines, chlorate, etc... sont peu actifs. De plus, il est très soluble dans l'eau et particulièrement présent à des pH compris entre 6 et 7,5.

L'ensemble de ces caractéristiques : spectre désinfectant le plus large, faible impact sur l'environnement, efficacité maximum à la neutralité, font de l'Eau de Javel un produit utilisable pour la plupart des désinfections avec une efficacité maximum en milieu aqueux.

L'efficacité désinfectante de l'Eau de Javel a été confirmée avec les normes européennes relatives aux désinfectants.

Elle est bactéricide selon les normes EN 1040, EN 1276, EN 13697, EN 13727 ;

Elle est fongicide selon les normes EN 1275, EN 1650, EN 13697, EN 13624 ;

Elle est sporicide selon la norme EN 13704 ;

Elle est virucide selon la norme EN 14476.

L'Eau de Javel est virucide à la concentration de 0,1 % de chlore actif sur le virus de la grippe aviaire Influenza virus A H5N1 (Etude de l'Institut Pasteur de Lille).

7 Sécurité pour L'homme

L'Eau de Javel est commercialisée en France auprès du grand public sous deux formes diluée ou concentrée.

La concentration pondérale en soude libre, présente pour assurer la stabilité, est toujours inférieure à 1 %.

Des instructions détaillées pour l'utilisation correcte du produit figurent sur l'emballage des Eaux et Concentrés de Javel.

Les statistiques obtenues dans les centres anti-poisons français, européens et même américains prouvent l'absence de séquelles dans le cas d'accidents involontaires liés à l'utilisation domestique de l'Eau de Javel.

Le contact direct avec les yeux ou la peau s'il est suivi d'un rinçage immédiat ne provoque pas de lésions permanentes.

Lorsque l'Eau de Javel est mélangée avec des produits acides, il se produit un dégagement de chlore gazeux, très irritant, qui alerte immédiatement l'utilisateur. Le risque de contact prolongé est ainsi évité et les incidents rapportés sont, à de très rares exceptions près, toujours bénins et limités dans le temps.

Lorsque l'Eau de Javel est mélangée à l'urine, il se produit un dégagement de NCl_3 (trichlorure d'azote ou trichloramine) qui est irritant pour les voies respiratoires.

Lorsque l'Eau de Javel est utilisée en milieu professionnel ou industriel, il est obligatoire de se procurer la Fiche de Données de Sécurité (FDS) auprès du fabricant.

8 Sécurité pour L'environnement

L'hypochlorite de sodium est un produit hautement réactif et se transforme rapidement pendant et après son utilisation.

La réaction principale au cours de son utilisation est une oxydation qui entraîne à terme sa décomposition (à environ 99 %) en chlorure de sodium (sel de table), oxygène et eau.

D'autres substances se forment, en faible quantité, par réaction avec les substances organiques et azotées dans le milieu ; mais sur le plan environnemental, elles doivent être prises en compte.

Ces sous-produits sont le chloroforme, les AOX appartenant à la classe des composés organohalogénés et les acides chloroacétiques.

De nombreuses études ont été effectuées qui, ensemble, fournissent une base sérieuse pour évaluer les risques en ce qui concerne l'hypochlorite lui-même ainsi que les substances AOX formées pendant l'utilisation domestique de l'Eau de Javel. Des scientifiques qualifiés indépendants en ont tiré la conclusion suivante :

- la quantité d'AOX formée pendant ou suite à l'utilisation ménagère est extrêmement faible et la plupart de ces sous-produits sont facilement dégradables, ont une toxicité faible et ne sont pas bio-accumulables.
- les dioxines ne sont pas présentes dans les produits à base d'hypochlorite de sodium et ne se forment pas dans les conditions d'utilisation.

9 Avantages et qualités de l'Eau de Javel

En conclusion, l'Eau de Javel grâce à ses propriétés uniques, est depuis longtemps le produit d'hygiène irremplaçable que l'on utilise toujours aujourd'hui pour l'entretien de la maison :

- elle blanchit le linge
- c'est un excellent produit de détachage
- elle permet d'éliminer des mauvaises odeurs (par destruction des microorganismes et oxydation des composés odorants)
- c'est un désinfectant à spectre d'activité complet.

Son emploi ne se limite pas à l'entretien de la maison ; elle est aussi utilisée dans les hôpitaux, les écoles, en restauration collective et dans l'industrie agro-alimentaire pour prévenir la prolifération des infections bactériennes et virales.

L'hypochlorite de sodium est aussi largement utilisé pour la désinfection de l'eau potable et des eaux de piscines.

L'action désinfectante de l'Eau de Javel est due à l'acide hypochloreux qui agit sur les bactéries gram+ et gram-, les spores bactériennes, les champignons (moisissures) et les virus.

C'est un désinfectant particulièrement recommandé pour des risques infectieux importants (hépatites, virus HIV et Ebola, prions, SRAS et grippe aviaire).

On ne connaît aucun phénomène de résistance à l'action désinfectante de l'Eau de Javel aux concentrations d'utilisation recommandées.

L'Eau de Javel est encore en terme de désinfection le produit de référence pour le corps médical.

Sa facilité d'emploi, son coût très modéré, sa disponibilité et son spectre d'activité font de l'Eau de Javel un produit qui participe à l'hygiène dans le monde entier.

Teneur en chlore actif des Eaux et Concentrés de Javel

1 Principe

Importance de la mesure de la teneur en chlore actif

La mesure de la teneur en chlore actif est très importante pour un fabricant, un préparateur ou un conditionneur d'Eau ou de Concentré de Javel, puisque la législation le rend responsable de la concentration des produits qu'il met sur le marché.

Il doit être en mesure de vérifier lui-même la teneur en chlore actif d'autant plus que l'Eau de Javel et surtout le Concentré de Javel sont, dans une certaine mesure, des produits instables qui, s'ils sont mal conservés ou s'ils sont exposés au soleil ou à la chaleur, risquent de perdre une partie de leur pouvoir actif. Cette vérification est faite par une méthode d'analyse chimique décrite ci-après.

2 Inventaire des différentes méthodes d'analyses

Méthode iodométrique

Les méthodes officielles (mesure de la densité, dosage du chlore actif et du chlore total) ont été publiées dans un arrêté du 23 juillet 1968 (Journal Officiel du 8 octobre 1968). Ces méthodes s'imposent aux laboratoires chargés d'analyser les prélèvements officiels effectués par les agents de contrôle.

Leur intérêt est de permettre de déterminer non seulement la teneur en chlore actif, mais aussi la teneur en chlore total. Les tribunaux peuvent ainsi proportionner l'importance de leurs sanctions en fonction de la gravité de la faute commise.

Remarque :

La mesure de la densité ne permet pas de déterminer la concentration en chlore actif.

La méthode iodométrique est basée sur l'oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique avec titration de l'iode libérée par le thiosulfate de sodium 0,1 N.

Il faut respecter scrupuleusement le mode opératoire, notamment dans l'ordre d'introduction des réactifs.

Méthode ancienne de GAY LUSSAC

Elle est basée sur l'utilisation comme réactif de titrage d'une solution arsénieuse chlorhydrique telle que 1 ml de cette solution est oxydée par 1 ml de chlore.

Inconvénient : la soude libre laissée dans l'Eau de Javel neutralise une partie des ions H^+ mis en jeu par l'anhydride arsénieux. Comme l'Eau de Javel à titrer est dans la burette, on a un dosage par défaut.

Cette méthode est à proscrire. Elle n'est pas fiable et ne peut être utilisée pour des dosages précis.

Méthode ancienne de PENOT

Elle est basée sur l'utilisation comme réactif de titrage d'une solution arsénieuse alcaline telle que 1 ml de cette solution est oxydée par 1 ml de chlore.

Inconvénient : dégradation de la liqueur de PENOT dans le temps (il faut l'étalonner une fois par semaine). Dosage par défaut à cause du prélèvement effectué pour déterminer sur le papier iodoamidonné la fin du dosage.

Cette méthode permet de faire un dosage rapide en interne mais ne peut être utilisée dans les relations commerciales.

Il existe également d'autres méthodes rapides développées par des laboratoires ou des sociétés qui ne présentent pas la même précision que les méthodes officielles et qui ont tendance à sous-doser la concentration en chlore actif.

Conclusion :

La méthode recommandée par la Chambre Syndicale est basée sur la méthode iodométrique officielle améliorée et modernisée.

3 Détermination de la densité, de la teneur en chlore actif et en chlore total

Les méthodes décrites ci-après ne sont valables que pour des concentrations supérieures à 0,1 % en chlore actif.

Méthode proposée par la CSNEJ

3-1. - Généralités

3-1.1. - Objet :

Le but de ces déterminations est la recherche d'informations analytiques permettant de présumer du mode de fabrication des Eaux et Concentrés de Javel et de juger à tous les stades, depuis la fabrication jusqu'à la commercialisation au détail, de l'importance du phénomène de rétrogradation ou des fraudes éventuelles.

Ce dispositif repose sur la détermination de la densité, ainsi que sur les dosages du "chlore actif" et du "chlore total" au moment du contrôle.

3-1.2. - Définitions :

On entend par "chlore actif" (c.a.) (available chlorine) la somme des ions ClO^- et des gaz HOCl et Cl_2 dissous dans l'eau (solution assez concentrée et alcaline).

On entend par "chlore total" (c.t.) l'ensemble des atomes de chlore en solution dans les Eaux et Concentrés de Javel sous forme :

- d'acide hypochloreux : HOCl
- d'hypochlorite : ClO^-
- de chlorure : Cl^-
- de chlorite : ClO_2^-
- de chlorate : ClO_3^-

Dans le décret n° 2001-881¹, on désigne sous les noms d'Eaux de Javel (de concentration pondérale inférieure à 8,5 % de chlore actif et supérieure ou égale à 2,5 % de chlore actif) ou de Concentrés de Javel (de concentration supérieure ou égale à 8,5 % de chlore actif et inférieure à 10 % de chlore actif pour les produits non destinés à des utilisateurs professionnels) des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium, contenant éventuellement du chlorure de sodium et de petites quantités d'autres constituants destinés à améliorer la stabilité ou la présentation de ces solutions.

La teneur en chlore actif (c.a.) peut être exprimée :

- en pourcentage (poids/poids : p/p)
- en gramme par litre (poids/volume : p/v).

Pour obtenir le pourcentage de chlore actif (Y % c.a.) on divise la teneur en gramme de chlore actif par litre

¹ Décret 2001-881 du 25 septembre 2001 (J.O. du 27 septembre 2001) portant application de l'article L. 214-1 du code de la consommation en ce qui concerne les préparations, les concentrés et les Eaux de Javel

(X g/l c.a.) par la densité d puis par 10, soit

$$Y \% \text{ c.a.} = \frac{X \text{ g/l c.a.}}{d \times 10}$$

3-2. - Détermination de la densité

3-2.1. - Définition :

La densité est le rapport entre la masse d'un certain volume d'Eau ou de Concentré de Javel à 20 °C et la masse du même volume d'eau distillée à 20 °C. Cette valeur est exprimée sans unité.

3-2.2. - Principe :

La méthode recommandée est la méthode par aréomètre couramment dénommé "densimètre".

3-2.3. - Appareillage :

- Aréomètres (dénommés "densimètres") normalisés selon la norme ISO 649/1 (NF B 35511) :
 - référence M 100 (graduations : 2 Kg/ m³ soit 2 g/l)
 - de 1000 à 1100 Kg/ m³ (ou g/l) pour l'Eau de Javel à 2,6 % c.a.
 - de 1100 à 1200 Kg/ m³ (ou g/l) pour le Concentré de Javel à 9,6 % c.a.
 - qualité pour haute tension superficielle (75 mN/m)
 - à température d'étalonnage de 20 °C
 - longueur totale 250 mm
- Eprouvette de 250 ml.
- Thermomètre gradué en demi-degré.

3-2.4. - Mode opératoire :

- Nettoyer et sécher tout l'appareillage avant utilisation.
- Amener l'Eau ou le Concentré de Javel à une température de 20 °C ± 0,5 °C.
- Verser l'Eau ou le Concentré de Javel dans l'éprouvette tenue inclinée afin d'éviter la formation de bulles d'air.
- Placer l'éprouvette verticale, introduire le thermomètre et plonger doucement l'aréomètre ou "densimètre" en le maintenant dans l'axe de l'éprouvette et en le retenant dans sa descente. Lorsqu'il a pris une position d'équilibre, l'enfoncer légèrement, puis le laisser reprendre une position d'équilibre, sans qu'il touche l'éprouvette ou le thermomètre.
- Noter la lecture sur l'échelle correspondant au plan d'intersection de la surface liquide horizontale avec la tige. Pour faire la lecture, regarder l'échelle à travers le liquide, en ajustant la ligne de visée pour être dans le plan de la surface du liquide.
- Relever la valeur obtenue (masse volumique : ρ).

3-2.5. - Calcul de la densité :

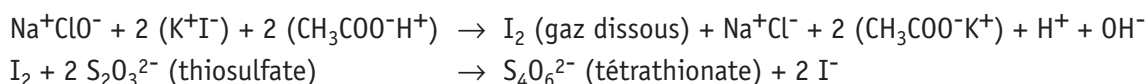
La densité **d** est égale à $\frac{\rho}{\rho_0 \text{ (eau, 20 °C)}}$

ρ = masse volumique de l'Eau ou du Concentré de Javel en Kg/m³

ρ₀ = masse volumique de l'Eau en Kg/m³ à 20°C = 998,2

3-3. - Détermination de la teneur en chlore actif - principe

Oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique et titration de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N :



3-3.1. - Réactifs :

- Acide acétique pur cristallisable - CH_3COOH
- Iodure de potassium pur (exempt d'iodate) – KI (ou solution à 10 % fraîchement préparée)
- Thiosulfate de sodium (la solution M/10 ou N/10 renferme exactement 24,82 grammes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par litre)
- Solution d'amidon soluble à 10 grammes par litre (éventuellement)
- Eau distillée ou de pureté équivalente

3-3.2. - Appareillage :

Il est recommandé d'utiliser de la verrerie de grande précision :

- deux pipettes de précision de 10 ml
- une pipette de précision de 20 ml
- une fiole jaugée de 200 ml
- une fiole jaugée de 500 ml
- un erlenmeyer (ou un bécher) de 250 ml
- une burette de 25 ml graduée au 1/10^e

3-3.3. - Mode opératoire :

3-3.3.1. - Dilution des échantillons

Diluer un volume v de l'échantillon d'Eau ou de Concentré de Javel dans une fiole jaugée de volume V.

- Solution d'Eau de Javel à 2,6 % c.a. :
 - dans la fiole jaugée de 200 ml, ajouter un volume v de 20 ml d'Eau de Javel à 2,6 % c.a. et compléter à 200 ml (V) avec de l'eau distillée.
- Solution de Concentré de Javel à 9,6 % c.a. :
 - dans la fiole jaugée de 500 ml, ajouter un volume v de 10 ml de Concentré de Javel à 9,6 % c.a. et compléter à 500 ml (V) avec de l'eau distillée.

3-3.3.2. - Préparation de la solution à titrer

Introduire dans l'erlenmeyer de 250 ml dans l'ordre suivant :

- 10 ml de la dilution effectuée en 3-3-3.1. avec une pipette de précision de 10 ml.
- environ 1 gramme d'iodure de potassium (ou environ 10 ml de la solution préparée).
- environ 5 ml d'acide acétique,
- environ 100 ml d'eau distillée,

Bien mélanger.

3-3.3.3. - Titrage

Attendre deux minutes et titrer par la solution de thiosulfate M/10 jusqu'à la transformation de la coloration brune en coloration jaune pâle jusqu'à décoloration complète.

Note :

Pour améliorer la visualisation du point final, ajouter 2 à 3 ml de la solution d'amidon avant la disparition totale de la coloration jaune. Une coloration bleue apparaît. Poursuivre le titrage par la solution de thiosulfate M/10 jusqu'à la disparition complète de la coloration bleue.

3-3.4. - Expression des résultats de l'essai :

Soit n le nombre de millilitres de thiosulfate utilisés pour le dosage.

La teneur en grammes de chlore actif par litre (T c.a. g/l) est donnée par l'expression :

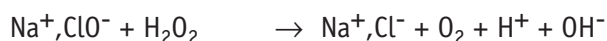
$$T \text{ c.a. g/l} = 0,355 \times n \times \frac{V}{v}$$

La teneur en pourcentage de chlore actif (T c.a. % p/p) est donnée par l'expression :

$$T \text{ c.a. \%} = \frac{T \text{ c.a. g/l}}{d \times 10}$$

3-4. - Détermination de la teneur en chlore total - principe

Minéralisation à chaud en milieu ammoniacal par de l'eau oxygénée concentrée et dosage du chlore minéralisé sous forme de NaCl par la méthode de Charpentier-Volhard :



3-4.1. - Réactifs :

- Tous les réactifs doivent être exempts de chlorures.
- Eau oxygénée à environ 30 % exempte de chlorures (vérifier le titre avant l'emploi)
- Ammoniaque pure (d = 0,92)
- Acide nitrique pur (d = 1,33) exempt de chlorures
- Sulfate ferreux hydraté pur ($\text{Fe SO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$)
- Nitrate d'argent pur pour analyse (la solution M/10 renferme exactement 16,98 grammes de AgNO_3 par litre)
- Thiocyanate d'ammonium (la solution M/10 renferme exactement 7,60 grammes de NH_4CNS par litre)
- Eau distillée ou de pureté équivalente exempte de chlorures.

3-4.2. - Appareillage :

Il est recommandé d'utiliser de la verrerie de grande précision :

- deux pipettes de précision de 1 ml
- deux pipettes de précision de 10 ml
- une pipette de précision de 20 ml
- une burette de 25 ml au 1/10^e

- une fiole jaugée de 200 ou 500 ml
- un erlenmeyer en pyrex de 250 ml à col rodé, s'adaptant sur un réfrigérant à reflux
- une plaque chauffante électrique

3-4.3. - Mode opératoire :

3-4.3.1. - Dilution des échantillons

Diluer un volume v de l'échantillon d'Eau ou de Concentré de Javel dans une fiole jaugée de volume V.

- Solution d'Eau de Javel à 2,6 % c.a. :
 - dans la fiole jaugée de 200 ml, ajouter un volume v de 20 ml d'Eau de Javel à 2,6 % c.a. et compléter à 200 ml (V) avec de l'eau distillée.
- Solution de Concentré de Javel à 9,6 % c.a. :
 - dans la fiole jaugée de 500 ml, ajouter un volume v de 10 ml de Concentré de Javel à 9,6 % c.a. et compléter à 500 ml (V) avec de l'eau distillée.

3-4.3.2. - Préparation de la solution à titrer

Introduire dans l'erlenmeyer 10 ml de la dilution définie ci-dessus puis ajouter en agitant manuellement :

- environ 1 ml d'H₂O₂
- environ 1 ml de NH₄OH pure

Adapter l'erlenmeyer au réfrigérant, le mettre sur la plaque chauffante et porter à ébullition pendant quinze minutes. Laisser refroidir.

Ajouter environ 1 gramme de sulfate ferreux et porter à ébullition pendant trois à quatre minutes.

Ajouter 10 ml d'acide nitrique pur et chauffer jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses.

3-4.3.3. - Titrage

Ajouter 100 ml d'eau distillée exempte de chlorures et 20 ml de nitrate d'argent M/10

Titre en retour avec le thiocyanate d'ammonium M/10 jusqu'à teinte rose.

Il est nécessaire de faire un essai à blanc pour contrôler la pureté des réactifs.

3-4.4. - Expression des résultats de l'essai :

Soit : L ml : le volume du nitrate d'argent M/10 au départ

l ml : le volume du thiocyanate M/10 employé

L - l = volume de nitrate d'argent consommé.

La teneur en chlore total en grammes par litres (T c.t. g/l) est donnée par l'expression :

$$T \text{ c.t. g/l} = 0,355 \times (L - l) \times \frac{V}{v}$$

La teneur en pourcentage de chlore total (T c.t. % p/p) est donnée par l'expression :

$$T \text{ c.t. \%} = \frac{T \text{ c.t. g/l}}{d \times 10}$$

Pour ces différents dosages, les résultats seront exprimés en grammes de chlore total par litre de l'Eau ou du Concentré de Javel.

Si l'essai à blanc donne un résultat différent de 0 la teneur en chlore total en gramme par litre est calculée comme suit :

$$T \text{ c.t. g/l} = T \text{ c.t. g/l}_{\text{Eau de Javel}} - T \text{ c.t. g/l}_{\text{essai à blanc}}$$

La méthode de détermination du chlore total étant délicate, les manipulations doivent être effectuées avec beaucoup de soin. Plusieurs essais sont recommandés et leurs résultats ne doivent différer que de 1 à 1,5 %.

3-5. - Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai des essais officiels mentionnera :

- la densité à 20 ° C
- la teneur en chlore actif
- la teneur en chlore total
- la différence entre le chlore total exprimé en grammes de chlore par litre et le chlore actif exprimé en gramme de chlore par litre.

Table de correspondance

Expression de la concentration des Eaux de Javel :

- en pourcentage de chlore actif (poids / poids)
- en grammes par litre de chlore actif
- en pourcentage d'hypochlorite de sodium

1 Indication de la concentration des produits

La concentration des Eaux et Concentrés de Javel (solutions d'hypochlorite de sodium) s'exprime d'une manière différente suivant les pays :

- dans les pays francophones, on a longtemps utilisé le degré chlorométrique Gay Lussac, invariable quelle que soit la densité du produit (en abrégé : ° chl.) ;
- dans les pays anglo-saxons, on utilise le pourcentage de chlore actif, qui change en fonction de la densité du produit (en abrégé : % c.a.).

Ce deuxième mode d'expression est maintenant adopté en France. Le décret n° 2001-881 du 25 septembre 2001 portant application de l'article L.214-1 du code de la consommation en ce qui concerne les préparations, les Concentrés et les Eaux de Javel, **fait référence à la concentration pondérale en chlore actif**. Les textes français, pris en application des directives européennes, relatives aux substances et aux préparations dangereuses, ont également adopté cet usage et prévoient d'indiquer sur les étiquettes le pourcentage de chlore actif.

2 Matières premières

L'industrie chlorigène met à la disposition des industriels deux qualités d'hypochlorite de sodium, dont la densité varie dans des proportions relativement importantes :

- hypochlorite de sodium à environ 13 % de chlore actif, correspondant à des solutions équimoléculaires d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium (voir 4- Table de correspondance, colonnes 3,4,5)
- hypochlorite de sodium à environ 24 % de chlore actif dans lequel la haute concentration a pu être obtenue grâce à l'élimination d'une partie du chlorure de sodium. Ceci entraîne, pour ces concentrés, une densité plus faible à concentration de chlore actif égale que pour un produit de fabrication traditionnelle (voir 4- Table de correspondance, colonnes 6,7,8).

Dans ses usines et ateliers de mélange et de conditionnement, l'industrie de l'Eau de Javel utilise donc, en fonction de ses approvisionnements :

- soit des hypochlorites de sodium à 13 % de chlore actif
- soit des hypochlorites de sodium à 24 % de chlore actif
- soit des mélanges de ces deux types d'hypochlorites.

On obtient ainsi après addition d'eau, soit du Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif, soit de l'Eau de Javel à 2,6 % de chlore actif, qui sont les concentrations que l'on trouve maintenant sur le marché.

Une table de correspondance (voir chapitre 4) a été réalisée en fonction des remarques précédentes. Elle sera utilisée à titre indicatif.

3 Observations et explications

1^{re} colonne :

Cette colonne indique le **pourcentage de chlore actif** (poids/poids) dans un litre de solution d'Eau de Javel, unité de mesure servant maintenant à exprimer la concentration des Eaux de Javel, conformément à la réglementation. Les concentrations 2,6 % et 9,6 % de chlore actif correspondent aux concentrations couramment commercialisées en France.

2^e colonne :

Cette colonne indique la **concentration en hypochlorite de sodium (NaClO)** présent dans la solution qui se calcule à partir du pourcentage en chlore actif (exprimé en Cl₂).

- Poids moléculaire chlore actif (exprimé en Cl₂) = 71
- Poids moléculaire NaClO = 74,5
- % NaClO = % chlore actif $\times \frac{74,5}{71}$ = % chlore actif $\times 1,05$

Exemple : 1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif contient :

$$\frac{9,6 \times 74,5}{71} = 9,6 \times 1,05 = 10,08 \text{ \% d'hypochlorite de sodium}$$

3^e colonne :

Cette colonne indique la **densité moyenne** pour un produit obtenu à partir d'un hypochlorite de sodium à 13 % de chlore actif. Il s'agit d'une densité moyenne car, en pratique, celle-ci peut varier en fonction de la qualité de l'hypochlorite de sodium.

4^e colonne :

Cette colonne indique la concentration en **grammes de chlore actif** présent dans 1 litre de solution. Elle s'obtient en multipliant le pourcentage de chlore actif par la densité et par 10 [pour passer des % (poids/poids) aux grammes par litre].

Exemple : 1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif contient :

$$9,6 \times 1,152 \times 10 = 110,59 \text{ grammes de chlore actif}$$

5^e colonne :

Le **degré chlorométrique** (mentionné ici par référence aux anciennes pratiques) correspond à la quantité minimale de chlore gazeux utilisée lors de la préparation de l'Eau de Javel, exprimée en litres de chlore gazeux pour un litre d'Eau de Javel.

[Un litre d'Eau de Javel à 1°chl a nécessité au moins 1 litre de chlore gazeux (Cl₂) pour le fabriquer].

Exemple : 71 grammes de chlore actif correspondent à un volume de 22,4 litres.

$$1 \text{ gramme de chlore actif correspond à } \frac{22,4}{71} = 0,315 \text{ litre}$$

1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif contient 110,56 g de chlore actif.

Pour fabriquer 1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif, il a fallu :

$$110,56 \times \frac{22,4}{71} = \text{environ } 34,88 \text{ litres de chlore. Ce qui correspond à environ } 34,88 \text{ degrés chlorométriques.}$$

6^e colonne :

Cette colonne indique la **densité moyenne** pour un produit obtenu à partir d'un hypochlorite de sodium à 24 % de chlore actif. Il s'agit d'une densité moyenne car, en pratique, celle-ci peut varier en fonction de la qualité de l'hypochlorite de sodium.

7^e colonne :

Cette colonne indique la concentration en **grammes de chlore actif** présent dans 1 litre de solution. Elle s'obtient en multipliant le pourcentage de chlore actif par la densité et par 10 [pour passer des % (poids/poids) aux grammes par litre].

Exemple : 1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif contient

$$9,6 \times 1,112 \times 10 = 106,75 \text{ grammes de chlore actif}$$

8^e colonne :

Le **degré chlorométrique** (mentionné ici par référence aux anciennes pratiques) correspond à la quantité minimale de chlore gazeux utilisée lors de la préparation de l'Eau de Javel, exprimée en litres de chlore gazeux pour un litre d'Eau de Javel.

[Un litre d'Eau de Javel à 1°chl a nécessité au moins 1 litre de chlore gazeux (Cl₂) pour le fabriquer].

Exemple : 71 grammes de chlore actif correspondent à un volume de 22,4 litres.

$$1 \text{ gramme de chlore actif correspond à } \frac{22,4}{71} = 0,315 \text{ litre}$$

1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif contient 106,78 g de chlore actif.

Pour fabriquer 1 litre de Concentré de Javel à 9,6 % de chlore actif, il a fallu :

$$106,78 \times \frac{22,4}{71} = \text{environ } 33,68 \text{ litres de chlore. Ce qui correspond à environ } 33,68 \text{ degrés chlorométriques.}$$

Remarques :

- La densité ne doit jamais être utilisée pour déterminer la concentration pondérale en chlore actif des Eaux et Concentrés de Javel.
- Le degré chlorométrique n'est plus l'unité officielle pour exprimer la concentration des Eaux et Concentrés de Javel.
- Les dilutions ne doivent pas être calculées à partir du pourcentage de chlore actif. Quand on ne connaît pas la densité, il est préférable de calculer les dilutions à partir de la concentration en chlore actif exprimée en grammes/litre en utilisant la colonne 7.

4 Table de correspondance

1	2	3	4	5	6	7	8
% chlore actif	% NaClO	hypochlorite de sodium à 13% de c.a.			hypochlorite de sodium à 24% de c.a.		
		densité moyenne	quantité de chlore actif en g/litre	degré chlorométrique	densité moyenne	quantité de chlore actif en g/litre	degré chlorométrique
0,10	0,11	1,001	1,00	0,32	1,001	1,00	0,32
0,20	0,21	1,003	2,01	0,63	1,002	2,00	0,63
0,30	0,32	1,004	3,01	0,95	1,003	3,01	0,95
0,40	0,42	1,006	4,02	1,27	1,004	4,02	1,27
0,50	0,53	1,007	5,03	1,59	1,005	5,03	1,59
0,60	0,63	1,008	6,05	1,91	1,006	6,04	1,90
0,70	0,74	1,010	7,07	2,23	1,007	7,05	2,22
0,80	0,84	1,011	8,09	2,55	1,008	8,07	2,55
0,90	0,95	1,012	9,11	2,87	1,010	9,09	2,87
1,00	1,05	1,014	10,14	3,20	1,011	10,11	3,19
1,10	1,16	1,015	11,17	3,52	1,012	11,13	3,51
1,20	1,26	1,017	12,20	3,85	1,013	12,15	3,83
1,30	1,37	1,018	13,24	4,18	1,014	13,18	4,16
1,40	1,47	1,020	14,27	4,50	1,015	14,21	4,48
1,50	1,58	1,021	15,32	4,83	1,016	15,24	4,81
1,60	1,68	1,022	16,36	5,16	1,017	16,27	5,13
1,70	1,79	1,024	17,41	5,49	1,018	17,31	5,46
1,80	1,89	1,025	18,46	5,82	1,019	18,35	5,79
1,90	2,00	1,027	19,51	6,15	1,020	19,39	6,12
2,00	2,10	1,028	20,56	6,49	1,021	20,43	6,44
2,10	2,21	1,030	21,62	6,82	1,023	21,47	6,77
2,20	2,31	1,031	22,68	7,16	1,024	22,52	7,10
2,30	2,42	1,033	23,75	7,49	1,025	23,57	7,44
2,40	2,52	1,034	24,82	7,83	1,026	24,62	7,77
2,50	2,63	1,036	25,89	8,17	1,027	25,67	8,10
2,60	2,73	1,037	26,96	8,51	1,028	26,73	8,43
2,70	2,84	1,038	28,04	8,84	1,029	27,79	8,77
2,80	2,94	1,040	29,12	9,19	1,030	28,85	9,10
2,90	3,05	1,041	30,20	9,53	1,031	29,91	9,44

1	2	3	4	5	6	7	8
% chlore actif	% NaClO	hypochlorite de sodium à 13% de c.a.			hypochlorite de sodium à 24% de c.a.		
		densité moyenne	quantité de chlore actif en g/litre	degré chlorométrique	densité moyenne	quantité de chlore actif en g/litre	degré chlorométrique
3,00	3,15	1,043	31,29	9,87	1,033	30,98	9,77
3,50	3,68	1,050	36,76	11,60	1,038	36,34	11,46
4,50	4,73	1,066	47,96	15,13	1,050	47,24	14,90
5,00	5,25	1,074	53,68	16,93	1,055	52,77	16,65
5,50	5,78	1,082	59,49	18,77	1,061	58,38	18,42
6,00	6,30	1,090	65,38	20,62	1,067	64,04	20,20
6,50	6,83	1,098	71,36	22,51	1,073	69,77	22,01
7,00	7,35	1,106	77,43	24,43	1,079	75,56	23,84
7,50	7,88	1,115	83,60	26,37	1,086	81,42	25,68
8,00	8,40	1,123	89,86	28,35	1,092	87,35	27,55
8,50	8,93	1,132	96,22	30,35	1,098	93,34	29,45
8,60	9,03	1,134	97,50	30,76	1,099	94,55	29,83
8,70	9,14	1,135	98,79	31,16	1,101	95,76	30,21
8,90	9,35	1,139	101,37	31,98	1,103	98,19	30,97
9,00	9,45	1,141	102,67	32,39	1,105	99,41	31,36
9,10	9,56	1,143	103,98	32,80	1,106	100,63	31,74
9,20	9,66	1,144	105,29	33,21	1,107	101,85	32,13
9,30	9,77	1,146	106,60	33,63	1,108	103,08	32,52
9,40	9,87	1,148	107,91	34,04	1,110	104,31	32,91
9,50	9,98	1,150	109,23	34,46	1,111	105,54	33,29
9,60	10,08	1,152	110,56	34,88	1,112	106,78	33,68
9,70	10,19	1,153	111,89	35,30	1,114	108,02	34,07
9,80	10,29	1,155	113,22	35,72	1,115	109,26	34,47
9,90	10,40	1,157	114,55	36,14	1,116	110,50	34,86
10,00	10,50	1,159	115,90	36,56	1,118	111,75	35,25

Méthodes de dosage de la soude

Détermination des alcalinités libre et totale dans les solutions d'hypochlorite de sodium

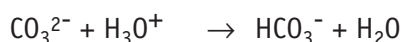
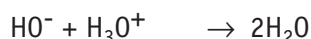
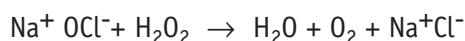
1 Dosage de l'alcalinité libre et totale par méthode volumétrique

a. Champ d'application

Cette méthode ne s'applique qu'aux solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium. Pour les Eaux de Javel parfumées, la méthode est à qualifier.

b. Principe

Ce dosage colorimétrique à 2 indicateurs colorés se réalise après destruction de l'hypochlorite de sodium par du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'alcalinité est dosée par l'acide chlorhydrique :



On observe 2 virages V_1 et V_2 :

V_1 est le volume d'acide coulé pour neutraliser l'alcalinité libre et la première alcalinité des carbonates

V_2 est le volume d'acide coulé pour neutraliser l'alcalinité libre et la totalité des carbonates.

c. Réactifs

- Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) à 7 % p/p fraîchement préparé et neutralisé à pH = 7 avec de la soude (hydroxyde de sodium) 0,1 N
- Acide chlorhydrique 0,1 N exactement titré
- Hélianthine (méthyl-orange) – zone de virage entre pH 3 et 4,4
- Phénolphthaléine – zone de virage entre pH 8,2 et 10
- Eau déminéralisée fraîchement bouillie et refroidie

d. Appareillage

- pipettes de précision de 10, 20 et 25 ml
- erlenmeyer de 250 ml
- burette de 25 ml
- pH-mètre de laboratoire avec électrode de verre

e. Mode opératoire

- Prélever la prise d'essai V (voir note 1) à l'aide d'une pipette de précision. Introduire la prise d'essai dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter environ 100 ml d'eau déminéralisée fraîchement bouillie et refroidie. Ajouter lentement 20 ml d'eau oxygénée diluée et neutralisée ; le bouillonnement doit avoir cessé avant de commencer la titration.
- Titrer en présence de 3 gouttes de phénolphthaléine avec l'acide chlorhydrique 0,1 N jusqu'à disparition de la teinte rose. Noter le volume V_1 d'acide nécessaire. Ajouter alors 4 à 5 gouttes d'hélianthine et continuer le dosage jusqu'au virage du jaune au jaune-orangé (voir note 2). Noter le volume V_2 .

Note 1 : Les quantités recommandées de solution d'hypochlorite de sodium à utiliser pour cette méthode sont fonction de la concentration en chlore actif :

- pour un Concentré de Javel à 9,6% de chlore actif, utiliser une prise d'essai de 10 ml.
- pour une Eau de Javel à 2,6% de chlore actif, utiliser une prise d'essai de 25 ml.

Note 2 : Au cours du titrage, il peut être nécessaire d'ajouter une plus grande quantité d'hélianthine, souvent une à deux gouttes en fin de titrage.

f. Expression des résultats

L'alcalinité libre exprimée en hydroxyde de sodium (soude libre) est donnée par l'expression suivante :

$$40 \times \frac{(2V_1 - V_2) C_a}{V}$$

L'alcalinité totale exprimée en hydroxyde de sodium (soude libre) est donnée par l'expression suivante :

$$40 \times \frac{V_2 \times C_a}{V}$$

Avec

- V_1 le volume de HCl versé à la première équivalence (en ml),
- V_2 le volume de HCl versé à la deuxième équivalence (en ml),
- V le volume de la prise d'essai (en ml),
- C_a la concentration de HCl (en mol/l).

Le résultat final est exprimé en g/litre. Pour obtenir l'expression du résultat en % pondéral (p/p) diviser le résultat par 10 fois la densité initiale mesurée sur l'échantillon.

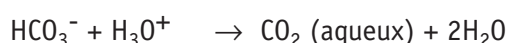
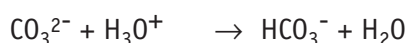
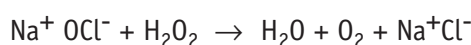
2 Dosage de l'alcalinité libre et totale par méthode potentiométrique

a. Champ d'application

Cette méthode ne s'applique qu'aux solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium. Pour les Eaux de Javel parfumées, la méthode est à qualifier.

b. Principe

Ce dosage potentiométrique se réalise avec une électrode de verre et de l'acide chlorhydrique 0.1 N (exactement titré) après destruction de l'hypochlorite de sodium par de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) :



On observe 2 points d'équivalence : EP₁ et EP₂

- EP₁ correspond au volume d'acide coulé pour neutraliser l'alcalinité libre et la première alcalinité du carbonate
- EP₂ correspond au volume d'acide coulé pour neutraliser l'alcalinité libre et la totalité du carbonate

c. Réactifs

- Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) à 7 % p/p fraîchement préparé et neutralisé à pH 7 avec la soude (hydroxyde de sodium) 0,1 N
- Acide chlorhydrique 0,1 N exactement titré
- Eau déminéralisée fraîchement bouillie et refroidie

d. Appareillage

- Bécher de 250 ml
- Pipettes de 10, 20 et 25 ml
- Potentiomètre équipé d'une électrode de verre ou un titrateur équipé d'une burette automatique de 20 ml

e. Mode opératoire

Prélever la prise d'essai V (voir note 1) à l'aide d'une pipette de précision. Introduire la prise d'essai dans un bécher de 250 ml. Ajouter environ 100 ml d'eau déminéralisée fraîchement bouillie et refroidie. Ajouter lentement 20 ml d'eau oxygénée diluée et neutralisée; le bouillonnement doit avoir cessé avant de commencer la titration.

Si l'électrode n'est pas suffisamment plongeante, rajouter un volume d'eau déminéralisée (fraîchement bouillie et refroidie) puis lancer l'addition d'HCl 0,1 N via le titroprocesseur.

Note 1 : Les quantités recommandées de solution d'hypochlorite de sodium à utiliser pour cette méthode sont fonction de la concentration en chlore actif :

- pour un Concentré de Javel à 9,6% de chlore actif, utiliser une prise d'essai de 10 ml.
- pour une Eau de Javel à 2,6% de chlore actif, utiliser une prise d'essai de 25 ml.

f. Expression des résultats

L'alcalinité libre exprimée en hydroxyde de sodium (soude libre) est donnée par l'expression suivante :

$$40 \times \frac{(2EP_1 - EP_2) C_a}{V}$$

L'alcalinité totale exprimée en hydroxyde de sodium (soude libre) est donnée par l'expression suivante :

$$40 \times \frac{EP_2 \times C_a}{V}$$

Avec

- EP₁ et EP₂ points d'équivalence exprimés en ml,
- V le volume de la prise d'essai (en ml)
- C_a la concentration exacte de HCl (en mol/l)

Le résultat final est exprimé en g/litre. Pour obtenir l'expression du résultat en % pondéral (p/p) diviser le résultat par 10 fois la densité initiale mesurée sur l'échantillon.

Annexe

Procédure de mesure du pH pour les Eaux et Concentrés de Javel

Utiliser un pH mètre avec une précision à 0,02 comprenant une électrode en verre sensible aux ions hydrogène, une électrode de référence et un dispositif de compensation de température.

Pour les solutions d'hypochlorite de sodium choisir une électrode pH "haute alcalinité, haute salinité".

Les mesures choisies doivent être faites à une température déterminée (par ex. $25 \pm 2^\circ\text{C}$) voir document AISE.

La calibration du pH mètre doit être réalisée quotidiennement avec des solutions tampons avant d'effectuer des mesures. L'inversion de la pente doit se produire entre 95 % et 102 %. Si l'on n'observe pas de virage entre ces valeurs, il faut nettoyer ou remplacer l'électrode.

Pour calibrer le pH mètre, choisir au moins 2 ou 3 solutions tampons dont la différence de pH n'excède pas 4 unités.

Par exemple :

- pour une solution d'hypochlorite de sodium de pH entre 12 et 13 calibrer le pH mètre avec des solutions tampon à pH 10 et pH 13.
- pour des solutions avec des pH entre 9,5 et 12 calibrer le pH mètre avec des solutions tampon à pH 7, pH 10 et pH 13.

Chambre Syndicale Nationale de l'Eau de Javel

118 avenue Achille Peretti - 92200 NEUILLY-SUR-SEINE

Tél. : 01 47 47 89 13 - Fax : 01 47 47 07 51

e-mail : csnej@wanadoo.fr - www.eaudejavel.fr

Répertoire des Syndicats Professionnels n° 3364
N° INSEE : 784 358 475 00050 - Code APE: 911 C

Edition mai 2010