

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 :

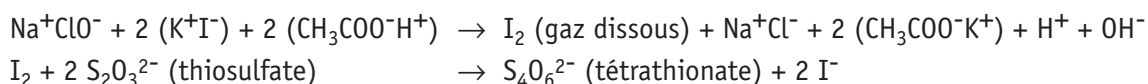
La densité **d** est égale à $\frac{\rho}{\rho_0 \text{ (eau, 20 °C)}}$

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 :

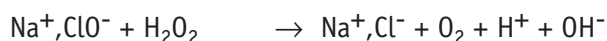
$$T \text{ c.a. g/l} = 0,355 \times n \times \frac{V}{v}$$

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.