

Pour lutter contre le développement de la faune et de la flore dans les circuits d'eau de refroidissement des centrales thermiques implantées en bord de mer, le chlore est le biocide le plus généralement utilisé. Il est désormais certain que le chlore libre ne peut exister dans l'eau de mer exempte d'ion ammonium par suite de la réaction sur les bromures et formation de brome. Par contre, en présence d'ion ammonium, la question de l'éventuelle formation de monochloramine reste partiellement sans réponse aux niveaux de concentration rencontrés dans les circuits de refroidissement c'est-à-dire inférieur à 1 mg/l. En effet, selon CURTOT [1], pour un rapport molaire Cl/N inférieur à 1,5 on obtient de la monochloramine et de la dibromamine. Pour IMMAN [2], dans les conditions normales d'une eau de mer, ce mélange est obtenu quand la teneur en azote ammoniacal est supérieure à 0,5 mg/l et la teneur en chlore inférieure à 2,5 mg/l ( $Cl/N < 1$ ). SUGAWA [3] a calculé que pour des teneurs en chlore de l'ordre de 1 mg/l le brome libre et les bromamines l'emportent totalement sur leurs homologues chlorés à toute salinité supérieure à 0,3 ‰. Des travaux récents [4] envisagent la formation de chlorobromamine dont toutefois l'identification reste à effectuer. Il importe que les méthodes analytiques soient les plus sélectives possibles vis à vis de ces différents composés car :

- d'une part la stabilité de la monochloramine est nettement plus importante que celle du brome combiné [5] [6] et c'est donc elle qui persistera dans les effluents,
- d'autre part sa toxicité est différente de celle du chlore libre et du brome [7] à [11].

Le dosage par la diéthyl-p-phénylène diamine (D.P.D.) développé par PALIN [12] est l'une des méthodes retenues par la normalisation internationale ISO qui permet théoriquement la différenciation entre chlore combiné et brome. Bien qu'elle présente de nombreux avantages [13] il semble acquis qu'il existe une interférence du chlore combiné, sur la teneur en chlore libre ([14] à [17]). De plus le développement de la coloration obtenue avec la monochloramine est catalysée par de "petites quantités" d'iodure [18]. Or, d'après RILEY [19] "la concentration en iode dissout dans l'eau de mer est probablement d'environ 60 µg/l. La thermodynamique suggère que dans l'eau de mer saturée en oxygène, cet élément existe totalement sous forme d'iodate. Toutefois la plupart des chercheurs en ont trouvé sous forme d'iodure, souvent prédominant". Ainsi SUGAWARA [20] mentionne des rapports iodate / iodure variant de 0,0 à 5,2.

Afin de préciser le rôle catalytique de l'iodate dans la réaction entre la monochloramine et la D.P.D., nous avons étudié l'évolution de la coloration obtenue, en fonction du temps, en présence d'iodure, d'iodate et de mélanges des deux à des concentrations voisines de celles susceptibles d'être rencontrées dans l'eau de mer.

1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES1.1. Réactifs. Eau à demande en chlore nulle.

Suite à de précédents travaux [21] nous avons utilisé une eau déminéralisée sur lits mélangés, traitée avec un excès de chlore pour obtenir un résiduel de 2 à 3 mg/l après une nuit de contact. Cet excès de chlore est ensuite détruit par passage sur du charbon actif.

Les mesures ont été effectuées sur l'eau ainsi traitée (appelée eau déminéralisée ou E.D.) et sur cette même eau additionnée de  $50 \text{ mg/l}$  de bromure ( $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), tamponnée par du bicarbonate ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) suivant les recommandations de PERON [22], afin de travailler à un pH de 8,0 analogue à celui de l'eau de mer. Il n'y a toutefois pas eu addition de chlorure de sodium. Cette eau sera dénommée B.B.T. dans le texte.

. Solution de monochloramine.

La solution mère a été préparée suivant les recommandations des "standard methods" [12] c'est-à-dire en respectant un rapport ammoniac-chlore de 20. A 500 ml d'une solution de chlore contenant 100 à 300 mg/l de chlore sont ajoutés 52,8 mg de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par mg de chlore. La solution ainsi obtenue est étendue à 1000 ml. Le contrôle des teneurs en chlore et chloramine de la solution mère est effectué par iodométrie. Ces solutions sont fraîchement préparées chaque jour. Les solutions étalons à faible concentration sont obtenus par dilution par de l'eau à demande en chlore nulle.

. Réactifs de dosage.

Les solutions tampon et de D.P.D. ne sont pas conservées plus d'une semaine, temps nettement inférieur aux possibilités maximales de stabilité.

1.2. Matériel

L'absorption du composé coloré obtenu a été mesurée avec un spectrophotomètre BECKMAN UV 24 à 510 nm dans des cuves d'un trajet optique de 10 mm. L'enregistrement de la coloration en fonction du temps a été réalisé sur un enregistreur BECKMAN couplé au spectrophotomètre.

1.3. Technique opératoire

Dans un erlenmeyer sec sont introduits 500 ml d'eau à étudier. Le volume nécessaire de la solution mère de monochloramine est ensuite ajouté à l'aide d'une microburette. Le temps zéro de contact correspond au début de l'injection de la monochloramine. Après 10 mn de contact 100 ml sont prélevés à la pipette et introduits dans le mélange tampon + D.P.D. En fait la vidange de celle-ci durant 40 s. de temps est comprise entre 9 mn 40 à et 10 mn 20 s.

Pour plusieurs le temps zéro de début de développement de la coloration a été pris par définition comme celui correspondant à la vidange de la moitié de la pipette.

2 - DOSAGE COLORIMETRIQUE DE LA MONOCHLORAMINE

Il a été réalisé après ajout d'environ 1 g d'iodure de potassium dans le mélange eau-tampon-D.P.D. (dosage du chlore total).

Trois séries de mesures ont été effectuées avec E.D. et E.B.T. à 5 concentrations comprises entre 0,25 et 1,25 mg/l en équivalent chlore.

Avec E.D. l'équation de régression est :

$$\text{Densité optique (D.O.)} = 0,2403 [\text{NH}_2 \text{ Cl}] + 0,0072 \quad (r^2 = 0,9995)$$

Avec E.B.T. on obtient :

$$\text{D.O.} = 0,2405 [\text{NH}_2 \text{ Cl}] + 0,0060 \quad (r^2 = 0,9992)$$

Les résultats sont identiques pour ces deux types d'eau et correspondent à ceux obtenus avec le chlore libre [21].

En prenant en compte l'ensemble des 6 séries de mesure la droite d'étalonnage de la monochloramine a pour équation :

$$\text{D.O.} = 0,2404 [\text{NH}_2 \text{ Cl}] + 0,0066 \quad (r^2 = 0,9993)$$

Pour un intervalle de confiance symétrique à la probabilité 0,95 les paramètres de cette droite sont :

$$0,240 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad 0,007 \pm 0,002$$

3 - EVOLUTION DE LA COLORATION EN PRESENCE D'IOURE3.1. Influence de la teneur en iodure

Elle a été étudiée pour une teneur en monochloramine constante et égale à 1 mg/l d'équivalent chlore ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  M). L'allure des courbes obtenues est donnée par la figure n° 1.

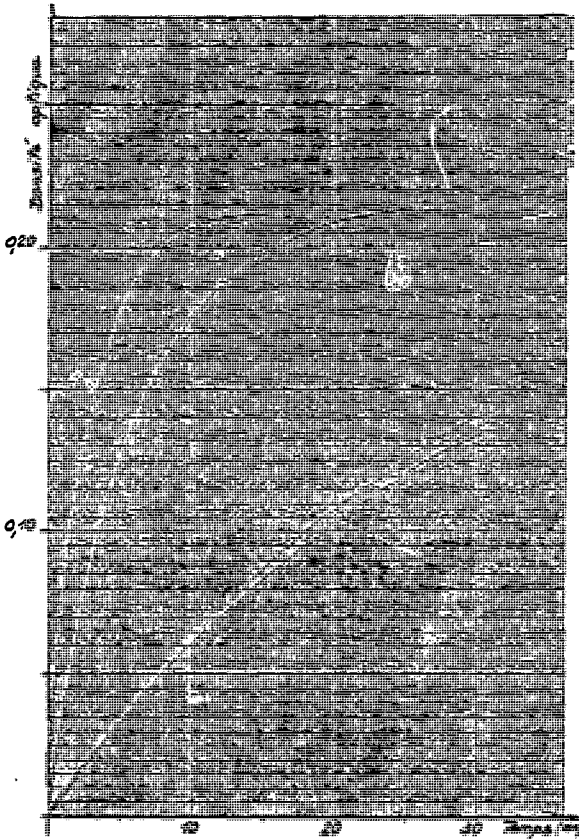


Figure n° 1 : Evolution de la coloration obtenue avec la D.P.D. et la monochloramine en fonction du temps .

- 1 avec 60  $\mu\text{g/l}$  d'iodure
- 2 avec 30  $\mu\text{g/l}$  d'iodure
- 3 avec 60  $\mu\text{g/l}$  d'iodate
- 4 sans iode.

Ces courbes peuvent se mettre sous la forme mathématique :

$$D.O. = a + b e^{-ct} \quad (1)$$

qui permet de calculer les temps  $t_{0,5}$  et  $t_{0,9}$  pour lesquels l'intensité de la coloration obtenue est respectivement égale à 50 et 90 % de l'intensité finale.

Il s'avère que les courbes  $\frac{1}{t} = f([I^-])$  sont des droites.

Pour E.D. les équations de régression obtenues sont :

$$\frac{1}{t_{0,5}} = 7,59 \cdot 10^{-3} [I^-] + 49,7 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

( $r = 0,995$  pour 30 mesures)

$$\frac{1}{t_{0,9}} = 2,10 \cdot 10^{-3} [I^-] + 15,9 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

avec  $t$  en mn

$[I^-]$  en  $\mu\text{g/l}$ .

Ces résultats sont visualisés sur les figures n° 2 et 3.

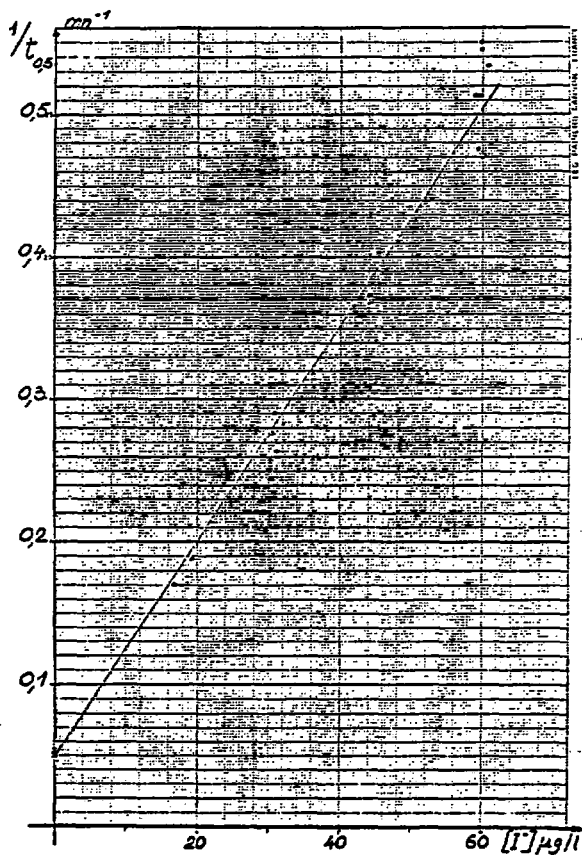


Figure n° 2 : Variation de  $1/t_{0.5}$  avec ( $\text{min}^{-1}$ ) avec la concentration en iode ( $\mu\text{g/l}$ ) dans E.D.

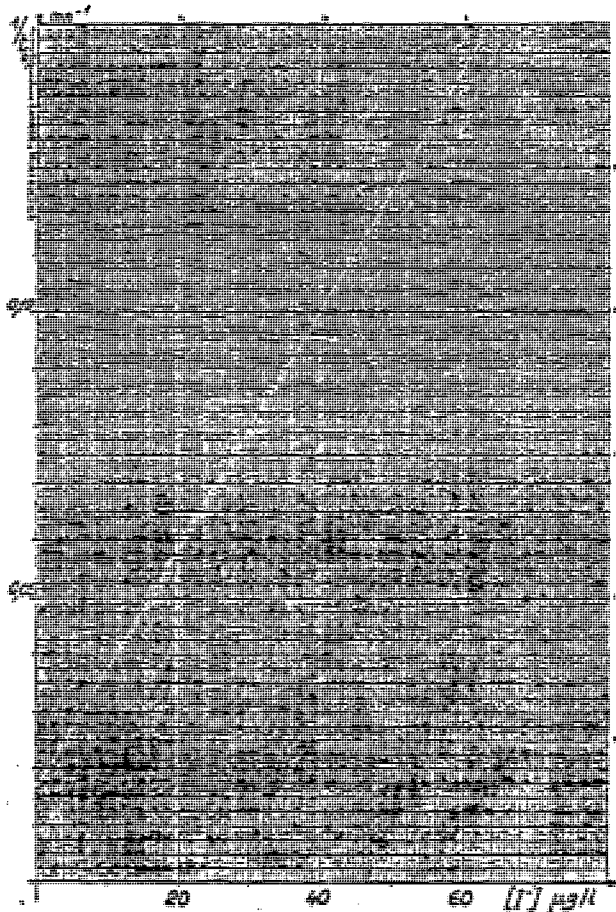


Figure n° 3 : Variation de  $1/t_{0,9}$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) avec la concentration en iodure ( $\mu\text{g/l}$ ) dans E.D.

Pour E.B.T. ces équations sont :

$$\frac{1}{t_{0,5}} = 6,54 \cdot 10^{-3} [I^-] + 52,8 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

( $r = 0,994$  pour 24 mesures)

$$\frac{1}{t_{0,9}} = 1,85 \cdot 10^{-3} [I^-] + 16,3 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

( $r = 0,994$ )

Les figures n° 4 et 5 correspondent à ces résultats.

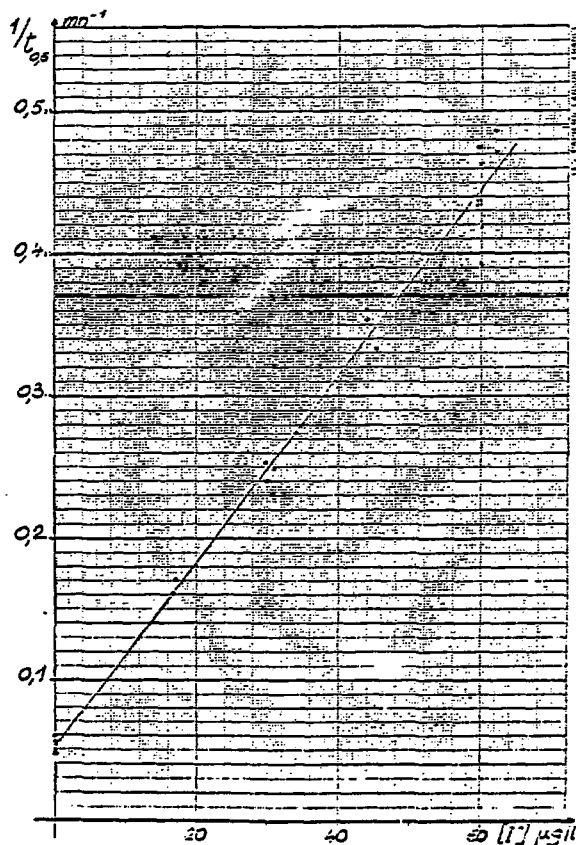


Figure n° 4 : Variation de  $1/t_{0,5}$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) avec la concentration en iodure ( $\mu\text{g/l}$ ) dans E.B.T.



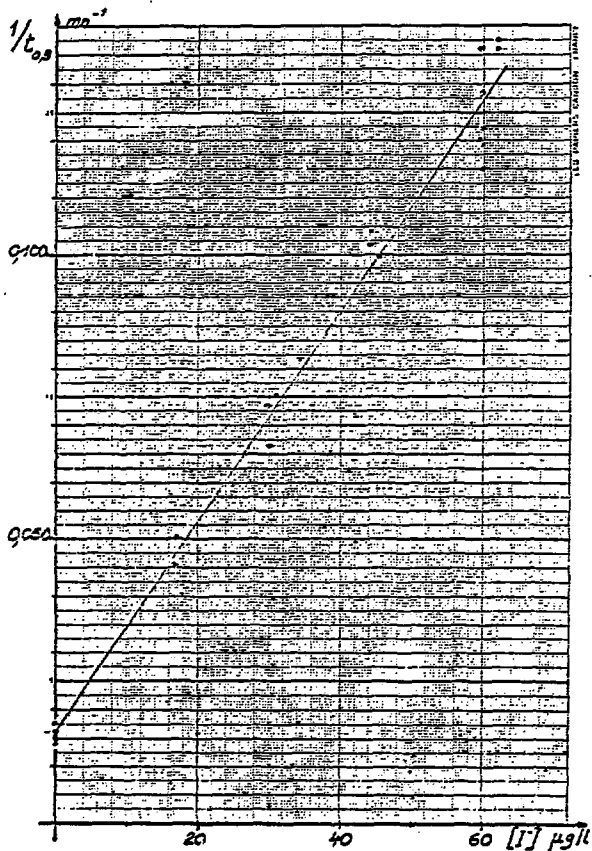


Figure n° 5 : Variation de  $1/t_{0,9}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) avec la concentration en iode ( $\mu\text{g/l}$ ) dans E.B.T.

3.1.1. Comparaison des droites obtenues

Elle se fait en étudiant la variance des pentes et le chevauchement ou non des intervalles de confiance. Ces variances sont données dans le tableau n° 1.

	$\sigma_{0,5}$	$\sigma_{0,9}$	Degrés de liberté
S.D.	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$0,109 \cdot 10^{-2}$	25
S.D.T.	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$0,120 \cdot 10^{-2}$	22

Tableau n° 1 : Variance des pentes des droites  $1/t \cdot a + b \cdot [I^{-1}]$  pour l'eau simplifiée (S.D.) et l'eau compléte additionnée de bromure (S.D.T.).

Les pentes sont significativement différentes au niveau de confiance 0,98. La pente plus faible obtenue avec les bromures pourrait indiquer un effet retardateur de ceux-ci. Toutefois il reste faible et n'est pas significatif en l'absence d'iodeure (cf tableau n° 2).

	S.D.			S.D.T.		
	moenne	écart type	nombre de mesures	moenne	écart type	nombre de mesures
$\sigma_{0,5}$	12,3	1,4	10	12,3	1,5	6
$\sigma_{0,9}$	54,3	4,3	10	54,3	5,0	5

Tableau n° 2 : Comparaison des temps (en ms) de développement de la coloration pour les 2 types d'eau en l'absence d'iodeure.

### 3.1.2. Interférence de la monochloramine sur le dosage du chlore libre

Le tableau n° 3 donne les résultats des mesures que nous avons réalisées en l'absence d'iodeur ainsi que ceux obtenus par JOHNSON [17] pour une teneur en monochloramine de 4,9 mg/l et une température de 35° C. L'interférence de la monochloramine est faible mais elle ne peut être négligée. Il convient donc, lors du dosage du chlore libre d'effectuer la lecture le plus rapidement possible après introduction de la solution à doser dans le mélange tampon et D.P.D. comme le préconisent les "standard methods" [18] et PALIN [12] et non après une attente de 2 à 3 mn ainsi que le pratique NICOLSON [14].

Temps (mn)	% de la lecture finale	
	Pour 1 mg/l de monochloramine	d'après JOHNSON [17]
1	3,7	5
2	7,1	12
3	10,4	17,5
4	13,5	22
5	15,5	25
10	30	40

Tableau n° 3 : Interférence de la monochloramine sur la teneur en chlore libre pour différents temps de développement de la coloration.

En présence de traces d'iodeur le développement de la coloration est accéléré (cf tableau n° 4) et l'interférence de la monochloramine devient très importante. Ainsi dès que la présence d'iodeur est soupçonnée, il est nécessaire d'effectuer l'enregistrement de la coloration en fonction du temps afin de pouvoir extrapoler la courbe au temps zéro pour connaître la teneur réelle en chlore libre.

Temps de développement de la coloration (s)	Teneur en iodeur ( $\mu\text{g/l}$ )			
	15	30	45	60
1	13,4	10,5	25,5	31,7
2	22,2	33,5	47	50
3	20,1	44	55	54
5	44	51	73	31
10	57	24	22	25

Tableau n° 4 : Interférences de  $1 \mu\text{g/l}$  de perchloramine (n° 5) sur la teneur en iodeur libre pour différentes concentrations en iodeur dans l'eau déminéralisée.

Le terme a de l'équation (1) représente la teneur en oxydant total et le terme b la teneur en monochloramine. La différence a - b correspond donc au chlore libre ou plus exactement à l'oxydant fort réagissant avec le D.P.D. en absence d'iodeur. Les valeurs obtenues pour cette différence sont données dans le tableau n° 5 (en valeur absolue) et 6 (en valeur relative). Certaines de ces valeurs diffèrent significativement de zéro. La cause essentielle en est l'origine des temps choisis. C'est en effet (cf 1.3.) l'instant correspondant à la vidange de la moitié de la pipette de prélèvement de l'échantillon à doser. Ainsi, pendant les 20 s précédant l'origine des temps il y a un début de développement de la coloration, entraînant un décalage à l'origine. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la teneur en iodeur est plus élevée.

La comparaison des tableaux n° 4 et 6 montre que si cette technique de dosage n'est pas parfaite, elle permet toutefois d'améliorer la sélectivité du dosage.

	Teneur en iodeur ( $\mu\text{g/l}$ )					
	0	15	30	45	60	
D.D.	moynne	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$113,3 \cdot 10^{-3}$
	écart type	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	nombre de mesures	10	2	3	2	3
D.D.S.	moynne	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$13,1 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$111,1 \cdot 10^{-3}$
	écart type	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
	nombre de mesures	5	2	4	3	3

Tableau n° 5 : Interférences de  $1 \mu\text{g/l}$  de perchloramine sur la teneur en iodeur libre (moynne et écart type) pour différentes concentrations en iodeur dans l'eau déminéralisée.

Teneur en iode ( $\mu\text{g/l}$ )	0	15	30	45	60
S.D.	0,2	0,3	2,3	1,3	4,5
S.D.2.	0,4	1,5	2,3	4,1	4,5

Tableau n° 6 : Interférence (cf tableau n° 5) exprimée en % de la coloration finale.

REMARQUE 1 : Ces résultats démontrent qu'il est absolument impératif d'utiliser deux verreries totalement distinctes lorsque doivent être effectués des dosages de chlore libre et total, ce dernier nécessitant l'emploi d'1g d'iodure de potassium.

REMARQUE 2 : Le fait que les courbes d'évolution de la coloration avec le temps passent sensiblement par l'origine montre que pendant le temps de contact préliminaire de 10 mn il n'y a pas de réaction entre la monochloramine et les bromures conduisant à la présence de bromamine, celle-ci étant dosée en tant que chlore libre [12].

### 3.2. Influence de la teneur en monochloramine

Avec les deux types d'eau, ont été étudiées les courbes d'évolution de la coloration pour quatre autres concentrations en monochloramine en présence de 30 et 60  $\mu\text{g/l}$  d'iodure.

Pour S.D. les temps nécessaires au développement de 50 et 90 % de la coloration finale sont donnés respectivement dans les tableaux n° 7 et 8.

Concentration en monochloramine ( $\text{mg/l Cl}_2$ )		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
0,5	moynne	4,0	3,4	3,7	3,3	3,7
	best type	0,013	0,020	0,12	0,25	0,074
	nombre de mesures	3	2	2	3	2
2,5	moynne	14,3	13,0	12,7	12,3	12,3
	best type	0,37	0,40	1,3	3,37	3,37
	nombre de mesures	2	2	2	3	2

Tableau n° 7 : Temps (en mn) nécessaire pour obtenir un développement de 50 et 90 % de la coloration en présence de monochloramine dans l'eau chlorée (S.D.).

Concentration en seleniteuse ( $\mu\text{g/l Cl}_2$ )		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
t 0,5	moenne	1,75	1,39	2,07	1,53	2,04
	test type	0,21	0,24	0,021	0,12	0,053
	nombre de mesures	2	2	2	10	2
t 0,9	moenne	7,7	7,2	7,4	7,1	7,0
	test type	0,23	0,23	0,13	0,50	0,53
	nombre de mesures	2	2	2	10	2

Tableau n° 1 : Temps (m mn) pour un développement de 50 et 90 % de la coloration en présence de  $100 \mu\text{g/l}$  d'iode dans 2,5.

Une analyse de variance (test F) montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les temps calculés pour une même teneur en iode.

Les résultats obtenus avec E.B.T. figurent dans les tableaux n° 9 et 10. L'analyse de variance montre que dans ce cas il existe des différences significatives tant pour t 0,5 que pour t 0,9 pour les 5 concentrations étudiées mais uniquement dans le cas où la teneur en iode est de  $80 \mu\text{g/l}$ .

Concentration en seleniteuse ( $\mu\text{g/l Cl}_2$ )		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
t 0,5	moenne	4,5	4,0	4,2	4,1	3,9
	test type	0,42	0,10	0,027	0,028	0,23
	nombre de mesures	2	2	2	4	2
t 0,9	moenne	13,5	13,5	14,1	13,7	13,4
	test type	1,5	0,33	0,035	0,73	0,32
	nombre de mesures	2	2	2	4	2

Tableau n° 2 : Temps (m mn) nécessaire au développement de 50 et 90 % de la coloration en présence de  $100 \mu\text{g/l}$  d'iode dans 1,3,7.

Concentration en monochloramine ( $\text{mg/l Cl}_2$ )		0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
t 0,5	moynne	2,5	2,4	2,2	2,3	2,3
	jeart type	0,096	0,22	0,15	0,15	0,011
	nombre de mesures	3	3	3	3	2
t 0,9	moynne	9,3	8,6	7,9	7,9	3,2
	jeart type	0,40	0,77	0,77	0,46	0,13
	nombre de mesures	3	3	3	3	2

Tableau n° 10 : Temps (en mn) nécessaire au développement de 50 et 90 % de la coloration en présence de 20,4 mg/l d'iode dans l'eau.

#### Dosage du chlore total

En prenant la valeur de  $a$  dans l'équation (1) obtenue pour chaque concentration en monochloramine il est possible de tracer la droite d'étalonnage du chlore total. Les résultats correspondant à 8 séries de mesure, toutes eaux confondues, sont représentés sur la figure n° 6.

La droite de régression a pour équation :

$$D.O. = 0,201 \left[ Cl_2 \right] + 0,029 \quad (r = 0,9798 \text{ pour } 39 \text{ mesures})$$

Pour un intervalle de confiance à risques symétriques au niveau 0,95 les valeurs des coefficients de cette droite sont :

$$0,201 \pm 0,014$$

$$\text{et } 0,029 \pm 0,011$$

Par rapport à l'étalonnage direct obtenu au paragraphe 2, plusieurs remarques sont à formuler :

- tout d'abord la dispersion des résultats est beaucoup plus importante. Cette constatation peut vraisemblablement être attribuée à la méthode utilisée. Il existe en effet, une incertitude d'ajustement mathématique de la courbe qui se répercute sur l'extrapolation à un temps infini.
- Ensuite la pente obtenue est significativement plus faible. L'origine de cette différence pourrait se trouver dans le fait que la coloration donnée par la D.P.O. n'est pas stable dans le temps et présente une tendance à s'affaiblir. Or il est souvent nécessaire d'attendre de 15 à 20 mn pour que la coloration soit totalement développée en présence d'iode (cf. figure n° 1). Cependant la comparaison des résultats avec 50 et 90 mg/l d'iode ne permet pas une telle affirmation,

les pentes des droites n'étant pas significativement différentes alors que le rapport des temps de développement est de l'ordre de 2.

- Enfin l'ordonnée à l'origine est élevée. Une étude par série de mesures montre de plus que ce paramètre est très variable et apparemment de façon aléatoire. De petites différences dans la qualité de l'eau utilisée peuvent peut être jouer un rôle important.

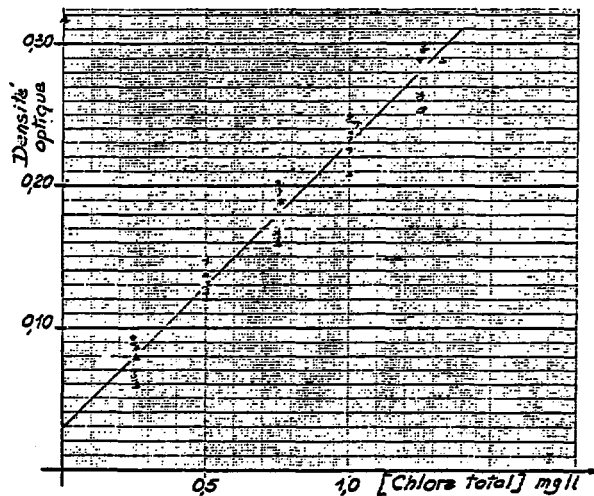


Figure n° 6 : Teneur en monochloramine - Courbe d'étalonnage de la monochloramine

- E.D. + 30  $\mu\text{g/l I}^-$
- \* E.D. + 60  $\mu\text{g/l I}^-$
- ▽ E.B.T. + 30  $\mu\text{g/l I}^-$
- △ E.B.T. + 60  $\mu\text{g/l I}^-$



4 - EVOLUTION DE LA COLORATION EN PRESENCE D'IODATE

Lors de l'addition de chlore dans l'eau de mer celui-ci réagit avec l'iode présent pour former de l'acide hypoiodeux. D'après KOLTHOFF (cité par JOHNSON [5]) une oxydation ultérieure conduirait rapidement au stade d'iodate. Nous avons donc étudié l'influence de l'iodate seul et en mélange avec de l'iode.

4.1. Influence de l'iodate seul

Il a été réalisé des séries de mesures pour quatre concentrations en iodate (15 - 30 - 45 et 60 µg/l exprimés en I<sup>-</sup>) avec une teneur en monochloramine de 1 mg/l. Les temps  $t_{0,5}$  calculés pour E.D. et

E.B.T. sont donnés dans le tableau n° 11. Une analyse de variance montre que dans les deux cas les différences observées ne sont pas significatives. Les iodates ne jouent donc pas un rôle catalytique contrairement aux iodures.

Teneur en iodate (µg/l I <sup>-</sup> )	0	15	30	45	60
E.D.	19,3 (10)	16,3 (3)	15,9 (3)	15,6 (3)	15,0 (3)
E.B.T.	19,3 (3)	17,7 (3)	17,3 (4)	18,1 (3)	15,5 (3)

Tableau n° 11 : Temps moyen (en mn) pour obtenir un développement de 20 E de la coloration en présence d'iodate pour 1 mg/l de monochloramine (Les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre de mesures).

## 4.2. Influence d'un mélange iodate - iodure

Les 3 mélanges étudiés ont été 45/15 - 30/30 et 15/45 respectivement en iodate et iodure (exprimé en  $\mu\text{g/l}$  de I<sup>-</sup>). La comparaison des t<sub>0,5</sub> obtenus dans ces conditions avec ceux obtenus avec une même concentration en iodure, mais en l'absence d'iodate, montre que dans tous les cas les différences observées ne sont pas significatives. Les concentrations en iodure calculées en utilisant les équations (2) et (4) sont données dans le tableau n° 12.

Teneur en iodure théorique	Teneur en iodure calculée	
	12.	13.7.
14,0	14 ± 1	14 ± 2
29,0	29 ± 3	29 ± 3
44,0	42 ± 4	44 ± 4

Tableau n° 12 : Comparaison des teneurs en iodure (en  $\mu\text{g/l}$ ) introduites et calculées dans les mélanges iodure iodate.

CONCLUSION

Lors du dosage colorimétrique du chlore libre à la D.P.D. en présence de monochloramine, il y a une interférence de celle-ci d'autant plus marquée que le temps qui s'écoule entre le mélange de l'échantillon et des réactifs et la lecture de la densité optique est élevé. Pour les temps de manipulation habituels - 2 à 3 minutes - l'erreur commise ne dépasse pas 10 % tant dans l'eau déminéralisée que dans une eau tamponnée à pH 8,0 et contenant des bromures. Par contre, en présence d'iodures à des concentrations inférieures à 50 µg/l, c'est-à-dire du niveau de celles susceptibles d'être rencontrées dans l'eau de mer, l'action catalytique de ceux-ci sur le développement de la coloration entraîne une erreur, très importante rendant illusoire les différenciations chlore libre - chlore combiné selon le mode opératoire normal de la méthode analytique. Pour limiter l'erreur, nous proposons d'enregistrer l'évolution de la coloration obtenue en fonction du temps - laquelle peut se mettre sous la forme mathématique :

$$D.O. = a + b e^{-ct}$$

et d'extrapoler au temps zéro.

Au cours de cette étude, nous avons également mis en évidence l'absence d'action catalytique des iodates seuls ou mélangés à des iodures. Il convient donc maintenant d'étudier la réaction du chlore sur les iodures afin de savoir à quelle vitesse l'oxydation permet d'atteindre le stade iodate. Des premiers résultats en notre possession, il semblerait qu'en 10 minutes seule une faible partie des iodures soit oxydée en iodate car il existe toujours une interférence importante de la monochloramine formée in situ sur la mesure du chlore libre.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) COURTOT J. et A. PERON  
Etude physico-chimique de la chloration de l'eau de mer en présence d'azote ammoniacal.  
Nature et évolution des haloamines formées.  
Rapport EDF - DER HE/33 79.11.
- (2) IRMAN G.W. et JOHNSON J.D.  
The effect of ammonia concentration on the chemistry of chlorinated sea-water.  
Dans Chlorination : Environmental impact and health effects vol 2  
Ann Arbor Science p 235 - 252 (1978).
- (3) SUGAN R. et HELZ G.R.  
Speciation of chlorine produced oxidants in marine waters : theoretical aspects.  
Chesapeake Sc.13 n° 1 p. 113 - 115 (1977).
- (4) TROPE T.W., JOHNSON J.D., IRMAN G.W.  
The kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromide.  
Rapport NUREG / CR 1116 préparé pour Division of Safeguards Fuel Cycle and Environmental Research U.S. Nuclear Regulatory Commission Washington.
- (5) JOHNSON J.D.  
Analytical problems in chlorination of saline water.  
Chesapeake Sc.vol 18 n° 1 p. 116 - 118 March 1977.
- (6) HILLS J.F.  
Bromine chloride can treat once through cooling water  
Power May 1980 p. 127 - 129
- (7) MORGAN R.P. et CARPENTER B.J.  
Biocidas  
GAS Power plant entrainment : a biological assessment p. 95 - 134  
Schubel et Marcy ed. Academic Press 1978.

- (8) CAFUZZO J.M.  
The effect of temperature on the toxicity of chlorinated cooling waters to marine animals - a preliminary review  
Mar. Pol. Bul. vol 10 n° 2 Fev 1979
- (9) CAFUZZO J.M.  
The effects of free chlorine and chloramine on growth and respiration rate of larval lobsters Water Res. 11 , 1021 - 1024.
- (10) CAFUZZO J.M., GOLDMAN J.C., DAVIDSON J.A. et LAWRENCE S.A.  
Chlorinated cooling waters in the marine environment : development of effluent guidelines Mar. Pol. Bul. vol 8 n° 7 juillet 1977.
- (11) MATTICE J.S.  
Power plant discharges : toward more reasonable effluent limits on chlorine  
Nucl. Safety vol 18 n° 6 , Nov. Dec. 1977.
- (12) PALIN A.T.  
Methods for the determination in water of free and combined available chlorine, chlorine dioxide and chlorite, bromine, iodine and ozone using D.P.D.  
J Inst. Water Engrs 21 (1967) p. 537 - 547
- (13) PALIN A.T.  
Analytical control of water disinfection with special reference to differential D.P.D. methods, for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone.  
J Inst. Water Engrs 20 (1974) p. 139 - 154.
- (14) NICOLSON N.J.  
An evaluation of the methods for determining residual chlorine in waters. Part 1 : free chlorine  
Analyst 90 (1069) p. 187 - 198 (1965)
- (15) GUTER K.J., COOPER W.J. et SOREER C.A.  
Evaluation of existing field test kits for determining free chlorine residuals in aqueous solutions  
Jour AWWA p. 33 - 43 Janv 1974
- (16) SOREER C.A., COOPER W.J. et MEIER E.  
Selection of a field method for free available chlorine dans Disinfection water and waste water JOHNSON ed Ann Arbor Science (1975) p. 91 - 112

- (17) JOHNSON J.D.  
Measurement and persistence of chlorine residuals in natural waters  
dans Water chlorination : Environmental impact and health effects  
R.L. Jolley Ed Ann Arbor Science 1978 p. 37 - 63
- (18) Standard methods 1971 114 Chlorine (residual) p. 107 - 144
- (19) RILEY J.P.  
Analytical chemistry of sea water  
dans Chemical Oceanography (2ème édition) vol 3 Riley et Skirrow ed  
p. 360 Academic Press 1975
- (20) YUJAWARA K. et TERADA K.  
Oxidized iodine in sea water  
Natura 142 p. 250 - 251 (1953)
- (21) FICQET J.M.  
Contribution à l'étude du dosage du chlore dans l'eau de mer.  
CCM l'eau n° 4 Avril 1973 p. 239 - 245.
- (22) FIRON A. et COURBOT - COUPREZ J.  
Dosage du brome par le rouge de phénol. Application au dosage du  
brome dans l'eau de mer.  
Analusis vol 6 n° 9 (1973) p. 389 - 394.

