

Dosage de l'oxygène dissous

Introduction

Le dosage de l'O.D. est d'une importance primordiale dans les études portant sur la qualité des eaux.

Les substances biodégradables consomment de l'oxygène, si bien que la détermination de la teneur en O.D. constitue une mesure indirecte du degré de pollution. Ce dosage intervient également dans la mesure de la DBO (demande biochimique d'oxygène), autre critère important de la qualité d'une eau.

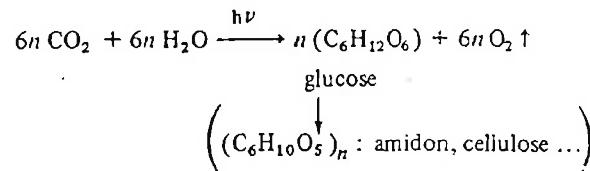
Le dosage de l'oxygène dissous est l'une des analyses les plus importantes pour déterminer la qualité des eaux naturelles. L'effet des déchets sur les cours d'eau, le contrôle de la qualité de l'eau pour la faune aquatique et les progrès de l'auto-purification peuvent tous être mesurés ou estimés par la teneur en oxygène dissous. Dans les unités de traitement des eaux résiduaires aérobies, le potentiel minimal d'odeur acceptable, l'efficacité de traitement maximale et la stabilisation des eaux résiduaires dépendent du maintien d'un taux d'oxygène dissous adéquat. Une mesure fréquente de l'oxygène dissous est essentielle pour un bon contrôle des processus d'épuration.

La présence d'oxygène dissous (O.D.) dans l'eau est indispensable; l'oxygène permet de maintenir plusieurs des qualités de l'eau — notamment son goût ou son degré d'aseptie; il est essentiel pour la survie de nombreux organismes aquatiques.

L'O.D. dans l'eau peut provenir:

- de la dissolution de l'oxygène de l'air par diffusion à travers la surface; de nombreux facteurs influent sur la solubilité de l'oxygène ainsi que sur la vitesse du transfert et de la répartition de ce gaz dans la masse d'eau considérée (voir chapitre 2);
- de l'apport d'un affluent plus oxygéné, surtout dans le cas des rivières, et parfois même, d'une aération artificielle;
- de la biosynthèse par les plantes vertes aquatiques qui, sous l'effet de la lumière solaire, utilisent le CO₂ dissous dans l'eau grâce à leur fonction chlorophyllienne.

Exemple:



Cependant, cette photosynthèse est nulle pendant la nuit, (les plantes vertes consomment alors l'O.D.) et elle est fortement ralentie pendant l'hiver. La solubilité de l'oxygène, comme celle de tous les gaz peu solubles, dépend de la pression, de la température et de la salinité du milieu.

a) Influence de la pression

D'après la loi de HENRY, la solubilité C_s de l'oxygène augmente linéairement avec la pression partielle de ce gaz, en équilibre au-dessus de la solution:

$$C_s = k p_{\text{O}_2}$$

Les valeurs du coefficient de solubilité (K) pour différentes températures figurent au tableau 2.2. En général, les tables de solubilité (voir tableau 6.1) tiennent compte de la proportion de l'oxygène dans l'air (20,9%). On calcule ces valeurs C_s en considérant l'air saturé d'humidité, pour une pression totale de 760 mm de Hg (101,3 kPa). Quand la pression barométrique p est différente (en altitude, par exemple), il faut faire une correction où intervient également la pression de vapeur de l'eau (p_{H_2O}) à la température considérée.

D'où la solubilité C'_s , une fois corrigée :

$$C'_s = C_s \frac{p - p_{H_2O}}{760 - p_{H_2O}}$$

(toutes les pressions étant exprimées en mm de Hg).

La valeur de 14,6 mg/l représente la solubilité maximale de l'oxygène ($T = 0^\circ\text{C}$) pour une pression totale de 1 atmosphère. Cependant, la teneur en O.D. dans l'eau peut être très supérieure à cette valeur, par exemple si l'on y injecte de l'air sous pression.

b) Influence de la température

La dissolution des gaz étant un phénomène exothermique, la solubilité de l'oxygène diminue quand la température augmente.

Le tableau 6.1 montre que la solubilité varie plus vite à basse température : pour un même écart de 5°C , la solubilité diminue de 1,8 mg/l entre 0 et 5°C et seulement de 0,5 mg/l entre 40 et 45°C .

c) Influence de la salinité

La solubilité des gaz diminue lorsque la teneur de l'eau en sels dissous augmente. Le tableau 6.2 montre l'influence de la concentration en chlorures dans l'eau sur la solubilité de l'oxygène.

Les nomogrammes permettent de tenir compte de tous les facteurs qui influent sur la solubilité de l'oxygène. Cependant, aux pressions barométriques usuelles (altitude inférieure à 1000 m) et pour les salinités moyennes des eaux continentales (donc, à l'exclusion de l'eau de mer), la température est le plus souvent le facteur prépondérant.

Par ailleurs, même si la solubilité est, en théorie, la concentration maximale possible d'un gaz dans des conditions données, en pratique, on observe parfois des phénomènes de sursaturation et l'on constate donc que les teneurs réelles en O.D. sont supérieures aux teneurs théoriques. Le plus souvent, cependant, les eaux naturelles ou usées, selon leur degré de pollution, présentent un déficit d'oxygène plus ou moins élevé et donc un pourcentage de saturation inférieur à 100.

Echantillonnage

L'échantillonnage et la manipulation de l'échantillon sont importants pour obtenir des résultats significatifs. La teneur en O.D. de l'eau analysée peut changer avec la profondeur, la turbulence, la température, les dépôts de boues, l'action microbienne, le mélange, le temps de déplacement et d'autres facteurs. Un dosage unique d'O.D. reflète rarement l'état général exact d'une eau.

Plusieurs échantillons pris à différents moments, lieux et profondeurs sont recommandés pour des résultats plus fiables. Les échantillons doivent être analysés immédiatement après prélèvement ou directement sur le lieu d'échantillonnage.

Dosage dans les rivières ou canalisations

Calibrer l'appareil selon mode d'emploi inclus dans le boîtier.

Immerger la sonde dans la rivière, attendre environ 1 minute et prendre la mesure. Effectuer des mesures à plusieurs endroits et en faire la moyenne. Relever également la température.

Sécher la sonde et la remettre dans le tube de calibration.

T (°C)	C _s (mg/l)	T (°C)	C _s (mg/l)	T (°C)	C _s (mg/l)
0	14,6	14	10,4	28	7,9
1	14,2	15	10,2	29	7,8
2	13,8	16	10	30	7,6
3	13,5	17	9,7	31	7,5
4	13,1	18	9,5	32	7,4
5	12,8	19	9,4	33	7,3
6	12,5	20	9,2	34	7,2
7	12,2	21	9,0	35	7,1
8	11,9	22	8,8	36	7
9	11,6	23	8,7	37	6,9
10	11,3	24	8,5	38	6,8
11	11,1	25	8,4	40	6,6
12	10,8	26	8,2	45	6,1
13	10,6	27	8,1	50	5,6

Tableau 6.1 – Solubilité de l'oxygène en fonction de la température

Tableau 6.2 – Influence de la salinité sur la solubilité de l'oxygène

T (°C)	teneur en Cl ⁻ (mg/l)			
	0	5000	10 000	20 000
0	14,6	13,8	13	11,3
5	12,8	12,1	11,4	10
10	11,3	10,7	10,1	9
15	10,2	9,7	9,1	8,1
20	9,2	8,7	8,3	7,4
25	8,4	8	7,6	6,7

CONDUCTIVITE

Méthode de mesure directe
Pour eau et eau de mer

Introduction

La conductivité, lorsqu'elle s'applique à l'analyse d'eau, est une mesure de la capacité de l'eau à transmettre le courant électrique et est directement liée aux concentrations de substances ionisées dans l'eau. Une fois faite la corrélation entre les valeurs de conductivité et les caractéristiques du système contrôlé, elle devient une mesure utile pour contrôler un traitement d'eau. Selon l'application particulière, un changement dans la conductivité peut signaler le besoin d'ajouts de réactifs ou la régénération du système.

Les mesures de conductivité sont communément utilisées pour déterminer la pureté de l'eau déminéralisée et les solides totalement dissous dans les eaux de chaudière et des tours de refroidissement.

Les associations par ponts hydrogène, particulièrement fortes dans l'eau, sont telles que certains atomes H sont liés à une molécule H_2O voisine, formant un ion hydroxonium H_3O^+ .



On représente habituellement ce phénomène par l'équation simplifiée:



Dans le cas de l'eau pure, la fraction des molécules ainsi dissociées est extrêmement faible, comme l'indique la valeur de la constante d'équilibre de dissociation (voir tableau 1.6):

$$K = \frac{(H^+) \cdot (OH^-)}{(H_2O)}$$

À 25°C, environ une molécule seulement sur 550 millions est dissociée en ions H^+ et OH^- ! On peut donc d'une part confondre les activités (H^+) et (OH^-) avec les concentrations (voir chapitre 2) et, d'autre part, considérer la concentration de l'eau comme constante. D'où:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Cette constante d'équilibre varie notablement avec la température comme l'indique le tableau 1.6.

La présence d'ions H^+ et OH^- confère à l'eau une certaine conductivité électrique, c'est-à-dire une certaine aptitude à conduire le courant électrique. En effet, en solution, ce sont les ions qui transportent le courant électrique. Cependant, comparée aux métaux, l'eau possède une très faible conductivité. Celle-ci peut être calculée théoriquement, puisqu'on connaît les concentrations en ions H^+ et OH^- . Elle devrait être égale à $3,6 \times 10^{-8} S/cm$ à 25°C. En fait, les valeurs expérimentales obtenues sont toujours supérieures à cause des contaminations inévitables: en effet, la conductivité de l'eau varie grandement selon son degré de pureté, c'est-à-dire selon les électrolytes qui peuvent y être dissous (voir chapitre 4).

En règle générale, la conductivité augmente avec la température.

La méthode de mesure utilisée dans la technique suivante est une mesure directe avec un conductimètre Hach ayant une gamme de 0 à 20.000 micromhos/cm. Avec une dilution de l'échantillon, des niveaux plus élevés de conductivité peuvent être déterminés. Une solution étalon de chlorure de sodium, 1000 mg/l (1990 micromhos/cm) peut être fournie par Hach pour vérifier l'exactitude de l'appareil.

Considérations sur l'échantillon

Lors de la préparation aux mesures de conductivité, la nature de la solution doit être prise en considération pour assurer des résultats exacts. Par exemple, pour des mesures très faibles de conductivité, il peut être nécessaire de protéger l'échantillon des gaz atmosphériques comme le gaz carbonique ou l'ammoniaque. Ces gaz se dissolvent facilement dans l'eau, provoquant des changements rapides de conductivité. Pour minimiser ces effets, l'échantillon peut être porté à ébullition puis placé dans un récipient fermé pour le refroidissement.

Si l'échantillon est susceptible de contenir des quantités importantes d'hydroxyde, comme cela peut être le cas pour les eaux de chaudière, l'échantillon doit d'abord être neutralisé pour éviter des lectures erronées trop élevées. Une solution d'acide gallique peut être fournie par Hach dans ce but. L'échantillon est neutralisé en ajoutant 4 gouttes de solution de phénolphthaléine à 50 ml d'échantillon, puis en ajoutant la solution d'acide gallique goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration rose disparaîsse complètement.

Echantillonnage et conservation

Prélever les échantillons dans des flacons propres en plastique ou en verre. Les échantillons doivent être analysés aussitôt que possible après prélèvement mais peuvent être conservés au moins 24 h en les refroidissant à 4°C ou moins. Réchauffer les échantillons à 25°C avant l'analyse ou enregistrer la température de l'échantillon et corriger les résultats d'analyse à 25°C.

Technique

- 1 - Préparer le conductimètre comme indiqué dans le manuel d'instructions de l'appareil et placer l'interrupteur RANGE sur la gamme la plus élevée.
- 2 - Immerger la sonde dans un becher contenant la solution d'échantillon. La profondeur de la solution doit être suffisante pour permettre à la sonde d'être immergée jusqu'aux trous d'évent. Voir note A. Agiter la sonde ou la tapoter sur le becher pour libérer les bulles au niveau des électrodes.
- 3 - Choisir la gamme appropriée en commençant par la gamme la plus élevée et en diminuant. Voir note B. Si la lecture est dans les 10% inférieurs de la gamme, changer pour la gamme juste inférieure. Lire la conductivité sur l'échelle. Voir note C.

Notes

- A - Le conductimètre portatif Hach modèle 16300 compense automatiquement les différences de la température de l'échantillon par rapport à 25°C. Si l'appareil utilisé n'a pas de compensation automatique de température, la température de l'échantillon doit être mesurée et le bouton de température de l'appareil doit être réglé en conséquence.
- B - Si la conductivité de l'échantillon est supérieure à la gamme de l'appareil, l'échantillon peut être dilué et la conductivité calculée. Les instructions de dilution pour les analyses de conductivité sont données dans la première partie, "Techniques de dilution de l'échantillon", et dans le manuel de l'appareil.
- C - Les échantillons contenant des huiles, des hydrocarbures ou des graisses souillent les électrodes et affectent l'exactitude des mesures. Dans ce cas, la sonde doit être nettoyée avec une solution détergente puis soigneusement rincée avec de l'eau déminéralisée. Les dépôts minéraux sur la sonde peuvent être éliminés avec une solution d'acide chlorhydrique au demi.

mesure du pH

Introduction

Le pH est défini comme le logarithme de l'inverse de l'activité de l'ion d'hydrogène exprimé en moles par litre. Plus simplement, la valeur du pH d'un échantillon d'eau exprime sa tendance à accepter ou à donner des ions hydrogène sur une échelle allant de zéro (très acide) à 14 (très basique). L'eau pure à 25°C est neutre et a une valeur de pH définie de 7. La valeur du pH représente l'activité instantanée de l'ion hydrogène plus que la capacité tampon ou la réserve totale comme dans les dosages d'acidité et d'alcalinité.

La plupart des eaux naturelles ont une gamme de pH 4 à pH 9 et sont souvent légèrement basiques du fait de la présence de carbonates et de bicarbonates. Une déviation importante du pH normal pour une eau donnée indique l'intrusion de déchets industriels fortement acides ou fortement basiques. L'ajustement du pH est d'une pratique courante dans les processus de traitement d'eau et il est utilisé pour contrôler la corrosion à l'intérieur du système de distribution.

Le pH est, par définition, une mesure de l'activité des ions H^+ contenus dans une eau :

$$pH = -\log(H^+)$$

L'échelle de pH, logarithmique, s'applique pour des activités comprises entre 10^{-14} ($pH = 14$) et 1 ($pH = 0$). Il faut rappeler que le pH est un facteur intensif, fonction des seuls ions H^+ présents, alors que l'acidité est un facteur extensif, tenant compte à la fois des ions H^+ présents et des ions H^+ en puissance (qui pourraient être libérés si l'acide était totalement dissocié). Selon la force de l'acide, ces deux grandeurs peuvent différer considérablement. On a vu, par exemple, que dans une solution $10^{-2} N$ d'acide acétique, l'ionisation n'est que partielle (1,3 % seulement des molécules sont dissociées) et le pH vaut environ 3,4 (voir chapitre 2).

Du fait de l'équilibre de dissociation de l'eau (voir tableau 1.6), le pH est relié à la teneur en ions OH^- ; il l'est aussi à l'acidité et à l'alcalinité de l'échantillon. Plus généralement encore, les ions H^+ interviennent dans de nombreux équilibres si bien que le pH du milieu influence la position de ces équilibres. Pour toutes ces raisons, dans le domaine de l'eau, le pH joue un rôle primordial à la fois :

- dans les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité);
- dans les processus biologiques (dont certains exigent des limites très étroites de pH);
- dans l'efficacité de certains traitements (coagulation, adoucissement, contrôle de la corrosion, chloration).

La détermination du pH est donc l'une des mesures que l'on doit effectuer le plus fréquemment.

Echantillonnage et conservation

Prélever les échantillons dans des flacons propres en plastique ou en verre. Remplir complètement et boucher soigneusement. Refroidir à 4°C et déterminer dans les 6 heures. Si les échantillons ne peuvent pas être analysés dans les six heures, reporter le temps réel de conservation avec les résultats.

Mesure du pH

Le pH-mètre est l'appareil le plus utilisé. On sait qu'il mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel fixe (ou calomel, par exemple) et une électrode indicatrice, spécifique aux ions H^+ (voir figure 4.7). L'électrode la plus utilisée est l'électrode de verre. Celle-ci est généralement constituée d'une petite sphère remplie d'une solution de pH constant ($HCl 0,1\text{ N}$) où plonge une électrode inattaquable. La membrane de verre, très fine, est le siège d'un potentiel de jonction (ou de diffusion), fonction de la différence des pH de part et d'autre de cette membrane et donc du pH de la solution dans laquelle trempe l'électrode (il semble que seuls les ions H^+ puissent diffuser à travers la membrane de verre). En fait, on mesure non pas directement ce potentiel de jonction, mais la différence de potentiel totale du système et il faut donc équilibrer l'appareil à l'aide d'une solution tampon de pH connu. Ce réglage doit être vérifié avant chaque mesure car le potentiel de jonction est porté à varier dans le temps.

Les pH-mètres modernes compensent automatiquement la variation du coefficient de NERNST avec la température, ce qui permet de faire des déterminations à des températures variables. Ce sont le plus souvent des appareils à lecture directe où le courant est maintenu à zéro par un circuit électronique.

Il faut veiller à ne pas égratigner la membrane de verre et à la conserver rigoureusement propre. Les électrodes actuelles sont souvent protégées par une gaine de plastique et livrées avec un contenant spécial pour leur entreposage. Certaines sont à référence incorporée. Les électrodes de verre ne sont pas utilisables pour les pH supérieurs à 12 (erreur «sodium») ni dans les solutions chaudes (il existe des électrodes spéciales pour de telles conditions).

En général, les eaux naturelles ont un pH assez stable car elles contiennent à la fois de l'acide carbonique ($H_2O + CO_2$) et

des sels de cet acide faible (bicarbonates: HCO_3^-), ce qui leur confère des propriétés analogues à celles des solutions tampons. Le pH-mètre donne alors rapidement la valeur de ce pH. Les bons pH-mètres, convenablement calibrés, donnent des valeurs de pH à 0,02 unité près. Par contre, pour les eaux fraîchement distillées, filtrées ou déminéralisées et pour certaines eaux souterraines, la dissolution du CO_2 et d'autres gaz atmosphériques conduit à des valeurs qui varient sans cesse; on dit que ces eaux ne sont pas tamponnées. Il faut alors exclure l'air ambiant ou, si possible, prendre lecture sur l'eau courante. On rapporte généralement les mesures de pH à 0,1 unité près.

Pour les mesures de pH sur place, il existe des pH-mètres portatifs, alimentés par des batteries.

On peut également faire des mesures de pH par colorimétrie: il s'agit d'ajouter à un volume donné d'échantillon une quantité précise d'un indicateur coloré particulier. La couleur résultante est alors comparée à une gamme de couleurs de référence, visuellement, à l'aide d'un comparimètre ou encore, grâce à un photomètre préalablement équilibré. Cette méthode a l'inconvénient d'introduire une substance étrangère dans l'échantillon. De plus, les méthodes colorimétriques ne sont pas applicables aux eaux turbides, colorées, ou contenant des agents de blanchiment comme le chlore.

Selon le même principe de comparimétrie, certains papiers indicateurs, disponibles maintenant dans des gammes étroites de pH, peuvent fournir une estimation rapide du pH.

Fig. 4.7

