

METHODE COLORIMETRIQUE DE DOSAGE DE L'OXYGENE DISSOUS DANS LES EAUX DEMINERALISEES

A. HERCULANO DE CARVALHO
J. GONÇALVES CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

On décrit une méthode colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans des eaux déminéralisées, ayant comme base l'oxydation, par l'oxygène, à une valeur convenable de pH, du complexe $[Mn^{II}HY]^-$ au complexe $[Mn^{III}Y]^-$.

La méthode est plus simple et d'exécution plus rapide et peut être si précise que celle de Winkler.

1 — INTRODUCTION

1,1 — Au cours d'un travail avec d'autres objectifs, nous avons été amenés à préparer deux sels complexes de Mn^{II} avec EDTA en ayant aussi le manganèse comme cation, dont l'isolement à l'état cristallisé suffisamment pur est facile et que nous avons identifiés avec ceux récemment décrits dans la littérature: un sel protoné, $Mn[MnHY(H_2O)]_2 \cdot 8 H_2O$ (1), et l'autre neutre, $Mn[MnY] \cdot 9 H_2O$ (2). Pour cette préparation, on peut faire réagir directement l'acide étileno-diamine-tétracétique, H_4Y , avec un sel de Mn^{II} , voire même un sel insoluble, comme $MnCO_3$.

1,2 — On connaissait déjà le fait qu'en milieu oxydant fort (présence de PbO_2 , H_2O_2 , emploi de Mn^{IV} ou Mn^{VII}), on obtient, dans des conditions semblables, un complexe rouge de Mn^{III} , très instable. R. PRIBIL (3) a été le premier à signaler ce fait et en a profité pour des buts analytiques. Son isolement a été fait, l'année dernière, par des auteurs japonais (4) et le travail tchécoslovaque cité (2) indique comme formule de ce composé $Mn[MnY]_2 \cdot 10 H_2O$.

1,3 — Pendant l'étude que nous avons faite du sel protoné de Mn^{II} , en le titulant, sous contrôle po-

tentiométrique, avec des solutions titrées de $NaOH$, nous avons remarqué que la solution, presque incolore au début, prenait une teinte rouge que s'intensifiait avec la montée du pH, en atteignant un maximum vers $pH=4$, s'atténuant ensuite et disparaissant pour donner lieu à une couleur jaunâtre ($pH>5$). Pour une alcalinité encore plus haute on a une précipitation d'oxydes hydratés. L'examen du spectre d'absorption de la solution rouge nous a confirmé la présence du complexe de Mn^{III} (fig. 1).

1,4 — L'explication plausible pour cette réaction d'oxydation pendant la montée du pH de la solution est la présence d'oxygène dissous dans l'eau. Cela se passe d'ailleurs avec Mn^{+2} (non complexé) pour des valeurs un peu plus élevées du pH et constitue alors la base de la méthode classique de Winkler du dosage de O_2 dans les eaux. D'autre part, le complexe «rouge» se forme toujours dans la première phase de la préparation du complexe de Mn^{II} (si le pH ne reste pas trop bas) et même l'opération chelatométrique de dosage du manganèse divalent doit se faire en évitant l'oxydation du cation, par exemple, en ajoutant de l'acide ascorbique, comme le conseille Flaschka (5). Dans notre cas, on n'observait presque pas l'apparition de la teinte rouge, si on employait une eau distillée privée d'oxygène (par ébullition et barbotage avec de l'azote pur), et en faisant la titration neutrimétrique en atmosphère d'azote.

1,5 — On peut donc espérer de trouver, sur cette base, une technique colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux et c'est l'étude

d'une telle méthode qui constitue l'objet de notre communication. Dans l'état actuel, le domaine de son application est restreint aux eaux industrielles déjà *déminéralisées*, avant ou après le dégazage pour éliminer O_2 .

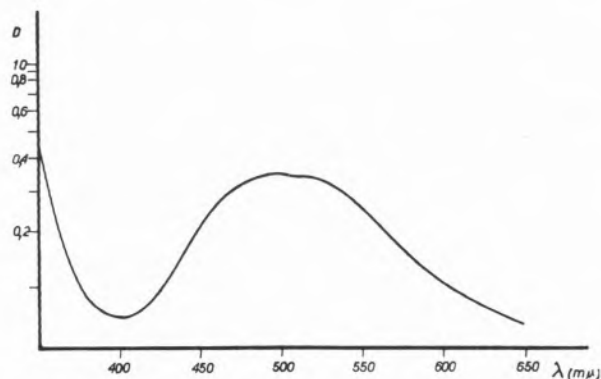
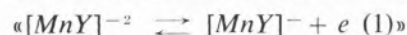


Fig. 1 — Spectre d'absorption du complexe $[MnY]^-$

Malgré cette limitation, il nous semble que la méthode conserve une réelle utilité dans la pratique industrielle, son exécution étant d'ailleurs plus simple et plus rapide que celle de la méthode de Winkler.

2 — PARTICULARITES DE L'OXYDATION



Étant donné le caractère «d'application» de cette note, nous nous bornerons à énoncer les points fondamentaux, dont les commentaires, appuyés sur un travail expérimental déjà long, seront publiés ailleurs.

2,1 — Le complexe de EDTA et Mn^{III} est très instable, la réaction (1) se déplaçant vers la gauche, rapidement à chaud ou si la valeur du pH s'abaisse. Simultanément il y a oxydation du EDTA (ou de ses anions). On peut cependant conférer une stabilité suffisante au complexe rouge⁽¹⁾ en maintenant l'acidité réelle dans la zone $pH=3,7$ à 4,3, en opérant à froid et en ajoutant un excès de Mn^{+2} . Ce dernier fait, constaté par nous, a été expliqué, récemment, par R. E. HAMM et K. SCHROEDER (6).

2,2 — Un point défavorable à la sensibilité de la méthode est la «non-stéchiométrie» de l'oxydation de $[MnY]^{-2}$ par O_2 : la quantité de $[MnY]^{-}$ qui

en résulte est toujours inférieure à celle qui correspondrait à l'oxygène présent. La titulation de la solution «rouge» par Fe^{+2} met en évidence ce fait.

À ce propos, nous avons des raisons pour croire que l'oxydation du complexe se fait en deux phases, dont la première, obligatoire, serait une action sur le cation Mn^{+2} qui donnerait des oxydes de Mn^{IV} ⁽²⁾. Ces oxydes seraient les responsables directs de l'oxydation du complexe $[MnY]^{-2}$ à $[MnY]^{-1}$, mais cette action n'est pas exclusive, puisqu'il y a toujours oxydation d'une certaine quantité d'EDTA (ou de ses anions), qui est ainsi détruit comme «ligand».

Nous avons vérifié nous mêmes cette destruction et l'avons vu citée par YOSHINO *et col.* (4). D'autre part, on connaît l'action oxydante destructive de

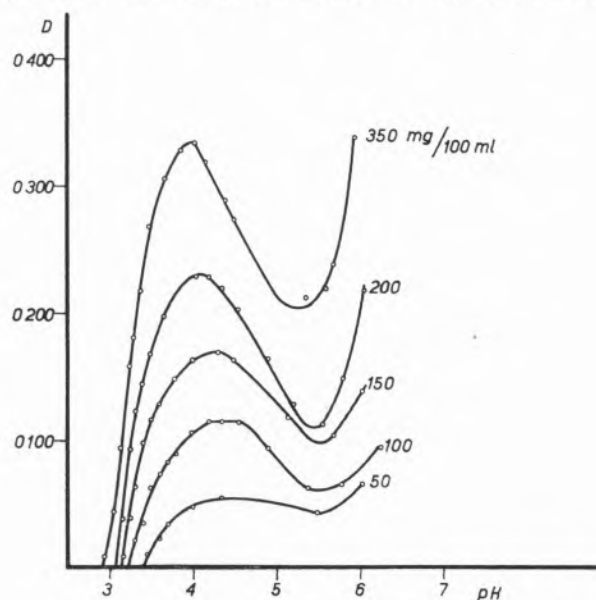


Fig. 2 — Influence du pH et de la concentration du complexe $[MnY]^-$ sur la densité optique

MnO_4^- sur l'EDTA, et l'on profite du fait que cette action s'exerce, de préférence, sur ce ligand libre, devenant beaucoup moins sensible dès qu'il s'agit du complexonate métallique (7). L'explication citée, de HAMM et SCHROEDER (6), repose précisément sur ce fait.

⁽¹⁾ PRIBIL le classifie de «complexe rubi» et les auteurs anglais de «wine-red».

⁽²⁾ On ne discute pas la vraie nature des composés ainsi formés, identiques d'ailleurs à ceux qui résultent, par exemple, de la réaction $MnO_4^- + Mn^{+2}$

2,3 — Non obstant ce manque de stéchiométrie, on peut se placer dans des conditions telles que la méthode conduise à des résultats précis, c'est-à-dire, en des conditions où l'on ait une intensité colorante fonction seule de la masse présente d'oxygène, au moins au dedans d'une zone de concentration de ce gaz qui correspond aux réalités pratiques.

3 — ETUDE DE LA METHODE

3,1 — ETALONS — On a pris comme base une eau déminéralisée, E . Un certain volume de cette eau a été soumis à l'ébullition prolongée et, puis, refroidi par barbotage avec de l'azote privé d'oxygène, eau E_o . Un autre volume de E a été saturé d'oxygène, par barbotage avec ce gaz pur, dans

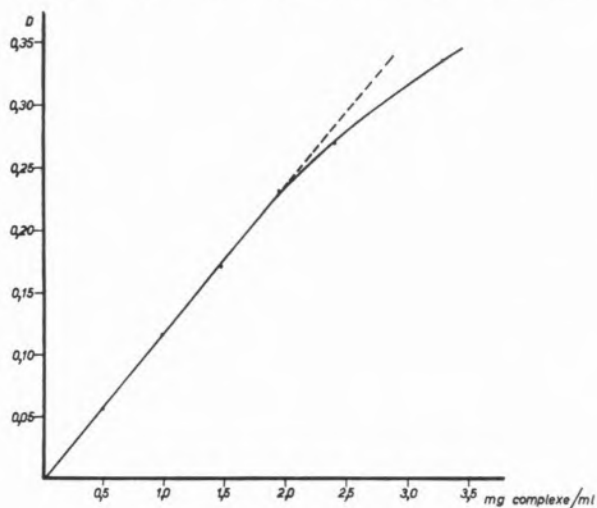


Fig. 3 — Influence de la concentration du complexe $[MnHY]^-$ sur la densité optique

un ballon refroidi extérieurement à une température voisine de $0^\circ C$, eau E_s .

Les termes de l'échelle étalon ont été fabriqués par simple mélange de volumes variables de E_o et E_s . Chaque terme était toujours représenté par trois échantillons 1, 2, 3, préparés consécutivement, le n° 2 servant à la pratique de la méthode à étudier et les n° 1 et 3 au dosage par le Winkler classique: on prenait comme teneur en oxygène du n° 2 la moyenne de Winkler en 1 et 3. Ces deux résultats étaient presque toujours très proches ($\pm 0,1$ mg O_2/l).

Comme récipients, nous avons employé des flacons cylindriques, d'une capacité de 100 ml, avec

bouchon en verre rodé. Le flacon n° 2 de chaque terme de l'échelle contenait auparavant le réactif (complexe cristallisé, ou mélange solide de Na_2H_2Y avec un sel de manganèse en des proportions convenables) et chacun des trois flacons était muni

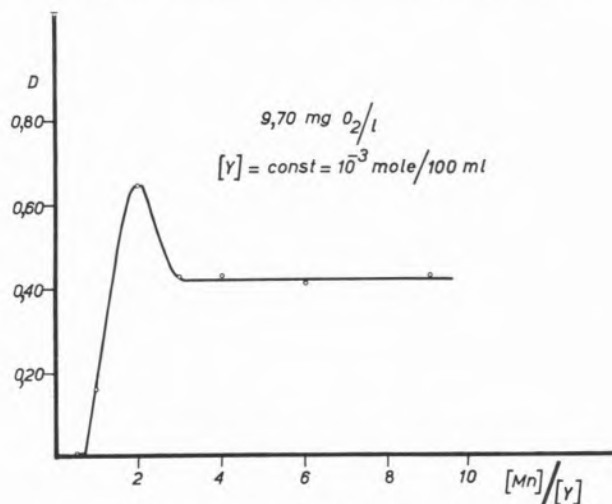


Fig. 4 — Influence de l'excès de manganèse sur le développement de la couleur

d'une petite baguette pour agitation électro-magnétique avec gaine en plastique: cela permettait une agitation efficace, en mettant les flacons sur les dispositifs connus pour ce bût.

La dissolution du complexe $Mn[MnHY]_2$ étant très lente, on a préféré, à la fin, sa production en place, à partir de Na_2H_2Y et d'un sel de manganèse (nitrate ou sulfate), ce qui permet aussi de travailler avec un excès convenable de ce cation (voir 2,1).

Dans ces conditions, pour pratiquer la méthode, il suffit, après la dissolution des réactifs mentionnés, de déboucher une seule fois le flacon et d'y ajouter un volume convenable de $NaOH$ titrée. On bouche et l'on met l'agitateur en marche. Le trouble, causé par les oxydes de couleur brune, disparaît et fait place à la couleur rouge du complexe de Mn^{III} .

Après quelques minutes, on verse le contenu du flacon dans la cuve du colorimètre (filtre vert) ou, si l'on dispose d'un spectrophotomètre convenable, on lit la densité optique pour $\lambda = 490$ m μ (eau pure: 0).

Comme notre appareil (Beckman B) n'emploie que des cuves de 10 mm de parcours optique, ce qui donne une sensibilité insuffisante pour notre

cas, nous nous sommes servis d'un photocolorimètre de Lange, avec cuves de 35 mm.

Pour les déterminations par le Winkler, nous avons suivi la technique courante, en profitant seulement de l'avantage de notre dispositif d'agitation.

3,2 — FACTEURS ETUDIÉS:

3,2,1 — *pH «optimum»*. Il a été fixé au cours des titrations avec NaOH (fig. 2). Comme il s'agit d'eau déminéralisée, une fois fixées les quantités convenables de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ et du sel de manganèse (en tenant compte de la nature du sel employé) on peut avoir comme constante la quantité de OHNa qu'on doit ajouter pour arriver à la valeur voulue du *pH*.

3,2,2 — *Quantité de complexe* (quantité de EDTA) (figs. 2 et 3). La sensibilité augmente avec la teneur en EDTA.

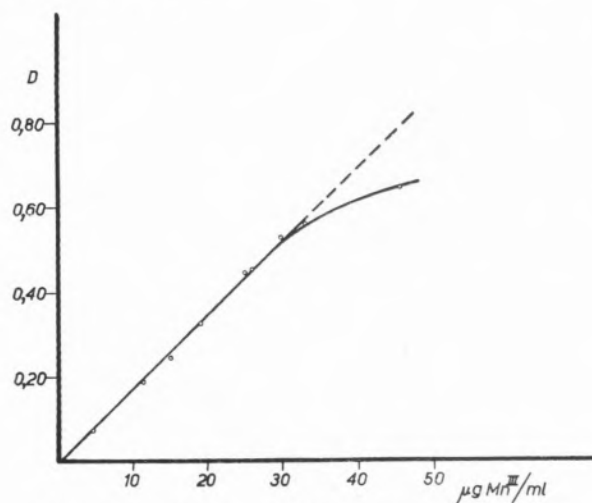


Fig. 5 — Validité de la loi de Beer par rapport à la concentration du complexe rouge $[\text{MnY}]$ —

3,2,3 — *Excès de Mn^{+2}* (fig. 4) — À partir d'une certaine valeur de $\frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Y}]}$, on obtient une bonne reproductibilité des résultats. Nous nous sommes fixés à la valeur 4 pour ce rapport.

3,2,4 — *Stabilité du complexe rouge* — Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de changement sensible de la valeur de la densité optique, au moins pendant 20 min. après le développement de la couleur.

On doit cependant éviter l'incidence directe de la lumière.

3,2,5 — *Loi de Beer* (figs. 5, 6 et 7) — Nous nous référons à des résultats obtenus avec la technique

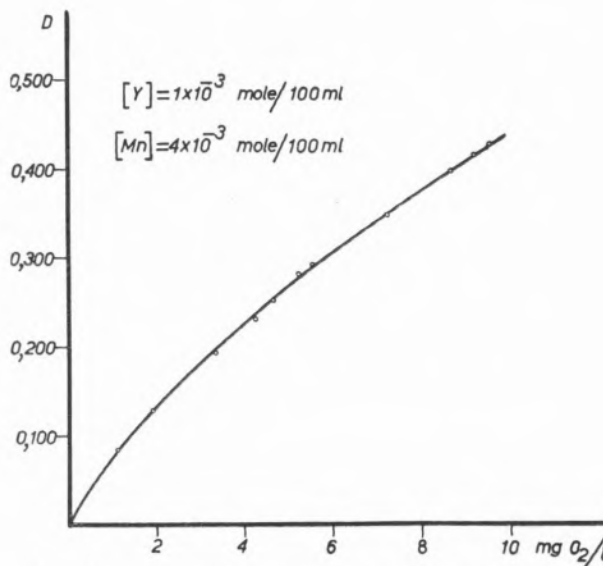


Fig. 6 — Corrélation entre la densité optique, *D*, et la teneur en oxygène dissous — courbe d'étalonnage

décrite plus loin (4,2), pratiquée sur des étalons préparés comme nous avons indiqué en 3,1.

La fig. 5 montre que la loi de Beer est rigoureusement obéie, dans la zone utile, quand on prend comme variable la teneur en Mn^{III} (dosée par titration avec Fe^{+2}). Si on met en abscisses la concentration d'oxygène, on n'obtient pas une droite dans la première partie de cette région (fig. 6), mais on retrouvera la loi linéaire si l'on prend pour ordonnées, non la densité optique *D*, mais le rapport $\frac{D}{1-D}$ (fig. 7).

3,2,6 — *Influence de la température* — Elle est négligeable, au moins entre 16,5°-26,5° (variation de *D*: 0,455 à 0,462, moyenne de 4 essais: 0,458).

3,2,7 — *Interférences* — Tous les cations qui donnent des complexes suffisamment stables avec EDTA interfèrent. Nous avons essayé, sans succès, plusieurs séquestrants, ayant en vue surtout la suppression de l'effet gênant de Ca^{+2} et Mg^{+2} . Bien que nos résultats, sous ce point de vue, ne

puissent être considérés comme définitifs, nous limitons l'application de la méthode au cas des eaux déminéralisées.

4 — TECHNIQUE DE LA METHODE

4.1 — REACTIFS:

- Complexone III, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P. M. = 372,25) p. a. Merck ou qualité équivalente;
- solution 2 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ p. a. ou b_1) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p. a. solide;
- solution de NaOH 1N.

4.2 — On peut employer des Erlenmeyer ou des flacons cylindriques avec bouchons en verre rodé, de 100 ml de capacité.

Chaque flacon (ou ballon) doit contenir une petite baguette-agitateur engainée en plastique; en plus, on ajoute 1 millimole de a) (375-380 mg) et 2,0 ml de b) ou 680 mg de b_1).

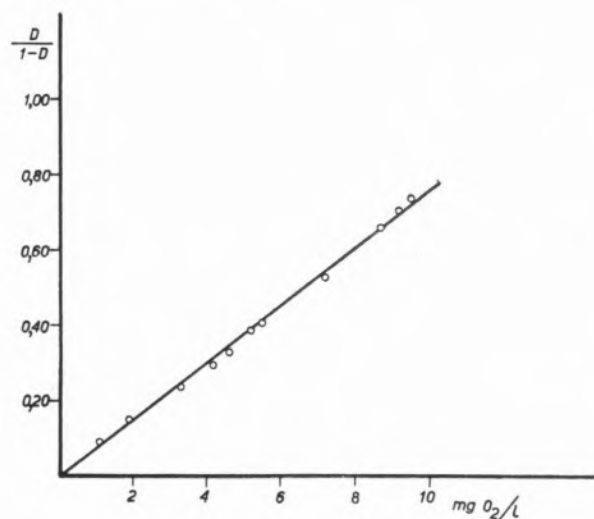


Fig. 7 — Corrélation entre le rapport $\frac{D}{1-D}$ et la teneur en oxygène dissous dans l'eau, en mg/l

Pour une grande série d'analyses on pourrait faire usage de petites pastilles avec le mélange des deux réactifs.

4.3 — On emploie pour les mesures optiques n'importe quel spectrophotomètre ou un photocolorimètre avec des cuves ayant un «trajet» suffisant pour avoir la sensibilité voulue.

Comme nous l'avons mentionné, nous avons employé un photocolorimètre de Lange, avec cuves de 35 mm de trajet optique.

4.4 — Avec les récipients préparés comme on indique en 4.2, on les remplit totalement avec l'eau à analyser et on les met sur la boîte du moteur de l'agitateur électro-magnétique, en continuant l'agitation jusqu'à la dissolution complète des réactifs. On débouche ensuite et on ajoute, avec une pipette dont le bec doit s'enfoncer 2-3 cm en dessous de la bouche du flacon, 1,80 ml de soude normale, c).

On rebouche, en évitant toute rentrée d'air et on recommence l'agitation, en l'arrêtant dès que le liquide devienne parfaitement limpide, avec la couleur rouge caractéristique.

4.5 — Verser le liquide dans la cellule optique et lire la densité optique pour $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ (ou avec un filtre vert), le point de référence étant de l'eau distillée.

La teneur d'oxygène se calcule d'après la courbe d'étalonnage (3,1) en tenant compte du volume exact de la prise d'eau (capacité du flacon, moins 1.8 ml).

BIBLIOGRAPHIE

- Hoard, J. L., Pedersen, B., Richards, S. et Silverton, J. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3533, (1961).
- Skramovsky, S. et Podlahová, J., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1374 (1962).
- Pribil, R., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **14**, 626 (1949).
- Yoshino, Y., Tsunoda, Y. et Ouchi, A., *J. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1194 (1961).
- Flaschka, H., «EDTA Titrations» Pergamon Press, London, 1959, p. 77.
- Hamm, R. E. et Schroeder, K., «Proc. 7 ICC», Stockholm, 1962, p. 247.
- Beck, M. T., *Chemist Analyst*, **50**, 14 (1961).

SUMMARY

A colorimetric method for the determination of O_2 in demineralized water is proposed. The new method is based on the oxidation of the complex $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{HY}]^-$ to the red $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Y}]^-$ at a convenient pH, and it is simpler, faster and as accurate as Winkler's.