

La méthode chimique pour la mesure du débit des cours d'eau *

Chemical method for the gauging of streams

PAR HENRY DUMAS

INGÉNIEUR AU LABORATOIRE DE MÉCANIQUE DES FLUIDES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

(SUITE)

Qualités physiques et chimiques requises d'un sel utilisé dans la méthode chimique. Les différents produits utilisés : chlorure de sodium, sulfate de manganèse, nitrite de soude, fluorescéine; le bichromate de soude et ses avantages. Quantités de sel exigées pour un jaugeage; influence du titre des eaux naturelles dans le cas où le sel préexiste dans la rivière. Les méthodes d'analyse; l'intérêt de la méthode colorimétrique.

Physical and chemical qualities required of a salt used in the chemical method. The various chemicals used: sodium chloride, manganese sulphate, sodium nitrate, fluorescein, sodium bichromate and its advantages. Amount of salt required for gauging; influence of the salt content of natural water in the event of the pre-existence of this salt in the river. Methods of analysis; the advantages of the colouring method.

CHAPITRE II

INTRODUCTION

Dans un premier chapitre*, les principes généraux de la méthode chimique ont été exposés, ainsi qu'une théorie élémentaire de la propagation d'un nuage coloré dans un écoulement turbulent et de l'établissement d'un régime permanent.

Dans ce chapitre, l'attention a été attirée sur

les deux cas où le sel injecté se trouve présent ou non dans les eaux naturelles et un ordre de grandeur des erreurs globales sur le débit a été donné. Dans le présent chapitre, on étudiera plus particulièrement les caractéristiques techniques auxquelles doit répondre le sel utilisé, les quantités employées et les méthodes d'analyse correspondantes.

A. — CHOIX DU SEL PROPRE A L'APPLICATION DE LA MÉTHODE CHIMIQUE

I. — Propriétés requises

Parmi les propriétés particulières que devra posséder le sel utilisé, on peut inscrire :

a) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES :

1° Solubilité :

La solubilité sera choisie élevée, de manière à permettre la réalisation de solutions mères aussi éloignées que possible de la saturation dans les

* Cf. *la Houille Blanche*, n° 5, 1952, p. 690.

conditions extrêmes de température rencontrées ($0 \leq \theta \leq 15^\circ$).

Voici quels sont les coefficients de solubilité de quelques sels (masse du corps dissous dans 100 gr d'eau) :

Chlorure de sodium..	35 à 15° C — 40 à 100° C
Sulfate de manganèse.	52 à 5° C — 70 à 70° C
Bichromate de soude.	66,4 à 30° C
Nitrite de soude.....	82 à 20° C

Les titres des solutions mères employées sont généralement compris entre les limites minima et maxima de 5 et 200 gr/l. Il est donc relativement aisé de rester, avec les sels indiqués, en dessous de la saturation. Ainsi le risque ne sera pas couru de trouver du sel à l'état solide dans les réservoirs de solution mère.

2° Pouvoir colorant :

Sans être absolument nécessaire, un pouvoir colorant aussi grand que possible procure l'avantage de permettre une observation directe du passage du nuage salin et de capter les échantillons à coup sûr. Il permet aussi de constater *de visu* une présence accidentelle et indésirable de sel (dans les caisses d'échantillons par exemple).

3° Adsorption :

Certains sels solubles sont énergiquement adsorbés au contact avec les milieux poreux ou avec les suspensions finement divisées. C'est le cas des phosphates. Par contre, les nitrates et les chlorures ne sont pas adsorbés. Cet effet est à considérer si la rivière charrie des sédiments au moment des jaugeages.

b) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES :

Très importantes sont les propriétés chimiques suivantes :

1° Stabilité :

La stabilité s'entend comme la propriété pour une solution étendue de conserver son titre constant en présence :

- De la lumière;
- Des matières organiques et des bactéries co-existantes;
- Des sédiments en suspension dans l'eau;
- Des éléments en solution dans les eaux naturelles.

Il est, en effet, essentiel que le sel employé ne subisse aucune altération tendant à modifier le titre de la solution, soit qu'elle se produise au cours des opérations de jaugeage, soit au contact des impuretés pendant le temps qui s'écoule entre le jaugeage et l'analyse.

Certains colorants, et notamment la fluoresceïne, sont décomposés par la lumière et il convient de les protéger contre cette action jusqu'au moment de l'examen.

Les nitrites sont instables en milieu acide et sont détruits ou, au contraire, formés par des bactéries différentes à partir des nitrates.

Les réactions avec les nombreux corps en solution dans les eaux naturelles interdisent l'emploi d'un certain nombre de sels qui risquent d'être précipités ou réduits. Nous ne nous substituerons pas aux chimistes pour étudier ces réactions souvent complexes. On trouvera ci-après la liste des sels dont l'usage a consacré la stabilité chimique.

2° Toxicité. — Pouvoir corrosif :

Les manipulations de sel solide ou en solution concentrée ne doivent pas entraîner de risques d'intoxication ou de brûlure pour les opérateurs. De plus, les injections de sel dans les rivières doivent rester sans effet sur la vie des poissons ou du frai et ne pas modifier l'état du milieu biologique nécessaire à la vie animale.

c) CONDITIONS D'ANALYSES :

On recherchera de préférence les sels dont le dosage quantitatif soit aussi simple que possible et puisse être confié à un personnel non spécialisé dans ce genre d'analyse. Certaines méthodes volumétriques, simples en apparence quant à la préparation des échantillons ou à la manipulation des réactifs, demandent cependant un œil très entraîné à l'observation d'un virage de fin de réaction. D'où l'intérêt des méthodes quasi automatiques, telles que la colorimétrie. De plus, il y a intérêt à choisir un sel facilement dosable à un très faible titre, de manière à réduire au maximum les quantités utilisées.

d) CONDITIONS ÉCONOMIQUES :

Le prix et la facilité d'approvisionnement sont enfin des facteurs déterminants dans le choix du sel. Le plus souvent, les conditions économiques favorables seront trouvées réunies dans les matières premières utilisées en grosses quantités par les industries de fabrication ou de transformation.

Il est avantageux, de plus, de rechercher des sels d'origine nationale et non soumis aux aléas des importations.

II. — Sels utilisés jusqu'à ce jour

A l'origine, et jusque vers 1925, l'emploi du chlorure de sodium s'était généralisé pour la facilité relative de son analyse par la méthode de MOHR dans des solutions de 30 mgr/l environ, son prix modique et son abondance dans le commerce. A partir de 1925, le sulfate de manganèse fut utilisé *, son principal avantage étant son absence dans les eaux naturelles et la possibilité de le doser avec précision à un titre aussi faible que 2 mgr/l. L'analyse de ce dernier sel reste toutefois le domaine des chimistes spécialisés. En 1943, R. ZIRILLI présente une thèse sur la mesure des débits par microtitrage avec l'emploi du nitrite de soude au titre final de 0,8 à 1,2 mgr/l. Les expérimentateurs signalent toutefois une certaine instabilité du nitrite et sa présence fréquente dans les eaux naturelles.

Il convient de signaler les essais purement colorimétriques exécutés dès 1906 par le professeur SCHARDT de Zurich sur le Doubs, avec la fluoresceïne, réalisant ainsi une véritable méthode de dilution sans intermédiaire chimique.

En 1947, le Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Grenoble fut placé devant un problème de différence de débit entre divers points de la rivière le Verdon, dans des conditions opératoires délicates (accès difficile, absolue nécessité de réduire le matériel à transporter, précision exigée $\pm 2\%$, rapidité des opérations et des dosages).

Une étude systématique des sels solubles fut alors entreprise, plus particulièrement orientée vers la recherche du titre minimum dosable avec une précision acceptable car le poids total du sel à utiliser et à transporter en dépendait directement.

Par surcroît, une méthode de dosage rapide, vu le grand nombre de prélèvements envisagé, semblait souhaitable.

Enfin le chlorure de sodium était écarté dès l'origine de l'étude, car il était présent au titre exceptionnel de 7 à 8 mgr/l dans les eaux naturelles.

L'aboutissement de cette recherche fut le choix des sels de chrome sous la forme de bichromate de soude *. Les sels de chrome ne sont pas présents dans les eaux naturelles. Le bichromate, dont le pouvoir colorant est considérable, est encore nettement visible à 5 mgr/l et peut être rendu visible au-dessous de ce titre par addition d'une solution alcoolique acide de diphénylcarbazide. Il est facilement dosable à moins de 1 mgr/l et sa stabilité est très grande vis-à-vis de la lumière, des sédiments et des matières organiques.

De plus, il est, à cette dose, sans effet sur les poissons.

Enfin, son usage est courant dans l'industrie du tannage des peaux et, bien que sa fabrication soit liée aux importations de chrome, il est relativement aisé de s'en procurer en quantités suffisantes.

Ce sel réunit donc presque toutes les qualités requises pour l'application de la méthode chimique et son usage a fait ressortir la simplicité et la rapidité de la méthode colorimétrique d'analyse, laquelle a pu être mise avec succès entre les mains d'agents non chimistes après un court apprentissage.

Résumant les caractéristiques techniques des principaux sels énumérés ci-dessus, nous établissons le tableau comparatif ci-après :

	Solubilité moyenne en gr. par l. d'eau à la température ordinaire	Titre min. dosable à moins de 0,5 % près	Prix au kg en fr. (1952)
Chlorure de sodium...	250	30 mg/l	11
Sulfate de manganèse	500	2,5 mg/l	125
Nitrite de soude....	750	0,8 à 1,2 mg/l	64
Bichromate de soude.	660	0,5 à 1 mg/l	240

B. — QUANTITÉS DE SEL A UTILISER

L'exécution d'un jaugeage demande une masse totale de sel donnée par l'expression :

$$P(\text{gr}) = Q_1 \cdot N_2 \cdot V/q$$

* Par M. PRUVOR, ingénieur chimiste à la Société Péchiney à Saint-Jean-de-Maurienne, puis, en 1936, par l'Institut d'Hydraulique de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Padoue.

Q_1 = débit de la rivière en l/s.

N_2 = titre final en gr/l.

V = volume de solution mère en l.

q = débit de solution mère en l/s.

* M. DODERO, C. R. Ac. des Sc., 31 mars 1952.

Pour un débit Q_1 donné et un temps d'injection donné $t = V/q$, la masse totale de sel utilisée ne dépend que du titre final N_2 .

Il existe donc pour chaque sel un titre optimum N_2 pour la solution finale recueillie dans la rivière.

Cette valeur optimum du titre dépend :

- De la sensibilité et de la précision de la méthode d'analyse.

Nous pouvons, dès maintenant, constater, d'après le tableau des caractéristiques des sels donné ci-dessus, que le chlorure de sodium conduit à une consommation trente fois supérieure environ à celle des autres sels dans le cas le plus favorable où le titre n des eaux naturelles en chlorure est négligeable. Cette consommation s'accroît très sensiblement pour se trouver multipliée encore par 5 ou 10 et plus si le titre n atteint plusieurs centigrammes par litre, ce qui n'est pas exceptionnel. Nous concrétisons ces résultats par un exemple dans le tableau suivant en prenant pour n des valeurs courantes et pour n/N_2 un rapport uniformément égal à 1/6.

$Q_1 = 10 \text{ m}^3/\text{s}$. — Durée de l'injection : 2.000 s

	Poids de sel total (kg)
Chlorure de sodium. $\left\{ \begin{array}{l} n = 5 \text{ mgr/l} \\ N_2 = 30 \text{ mgr/l} \end{array} \right.$	600
Nitrite de soude. $\left\{ \begin{array}{l} n = 0,1 \text{ mgr/l} \\ N_2 = 0,6 \text{ mgr/l} \end{array} \right.$	12
Sulfate de manganèse. $N_2 = 2,5 \text{ mgr/l}$	50
Bichromate de soude. $N_2 = 0,5 \text{ mgr/l}$	10

Les valeurs limites de n au-dessus desquelles l'emploi du sel correspondant n'est pas recommandé, sont :

$n = 5 \text{ mgr/l}$ pour le chlorure de sodium,
 $n = 0,2 \text{ mgr/l}$ pour le nitrite de soude.

Avec le sulfate de manganèse et le bichromate de soude, la mesure reste possible dans tous les cas.

Les consommations de sel que nous venons de donner reposent sur les titres N_2 indiqués par les auteurs comme susceptibles d'être définis à moins de 0,5 % près. La limite d'observation qualitative peut être, bien entendu, reculée beaucoup plus loin, au 1/10 environ des valeurs précitées, mais alors la précision devient aléatoire du point de vue quantitatif.

Les consommations dépendent donc uniquement du degré de précision de l'analyse pour les

sels non présents dans les eaux naturelles et du rapport n/N_2 pour les autres, sous réserve des limites inférieures indiquées pour N_2 .

Des exemples de jaugeage exécutés avec ces derniers sels montrent que les auteurs ont réalisé pratiquement des rapports allant jusqu'à 1/10 pour le premier et 1/45 environ pour le second.

Nous rappelons les limites de précision du titrage (précision maximum) et les limites des titres n des eaux naturelles (degré de pollution en sel spécifique).

	Nitrite de soude	Chlorure de sodium
Titre min N_2 , mgr/l.	0,2	30
Erreur relative : $\Delta N_2/N_2$ %	1	0,1
Limites courantes de n mgr/l.	$0,05 \leq n \leq 2$	$1 \leq n \leq 80$

Nous étudierons ci-après comment choisir le rapport n/N_2 qui conditionne les quantités de sel à utiliser.

Nous avons vu * que le terme de l'erreur $\Delta Q_1/Q_1$ où intervient n est :

$$\frac{\Delta (N_2 - n)}{N_2 - n}$$

et nous avons admis, en première approximation, que les erreurs de titrages sur N_2 et sur n étaient du même ordre de grandeur, ce qui nous avait permis d'établir une comparaison globale entre les erreurs dans le cas où le sel était présent ou non dans l'eau de la rivière. Nous étudierons maintenant d'une manière plus précise comment interviennent ces erreurs sur le résultat final.

Pour ne pas faire de confusion entre les deux cas où le sel est absent ou présent dans l'eau naturelle, nous désignerons les titres des échantillons recueillis par :

N_2 dans le premier cas,

M_2 dans le second cas,

$M_2 \neq N_2$ étant égal à $N_2 + n$,

N_2 représentant le titre final surajouté au titre n .

* Chap. I, par. IV, 2° cas

La limite supérieure de l'erreur sur le terme :

$$\frac{\Delta (M_2 - n)}{M_2 - n} \text{ est } \frac{\Delta M_2 + \Delta n}{M_2 - n}$$

Faisons entrer dans cette expression le rapport entre les erreurs relatives $\Delta n/n$ et $\Delta M_2/M_2$ ainsi que le rapport n/N_2 .

Il vient :

$$\epsilon_{\text{lim}} \% = \frac{\Delta M_2 + \Delta n}{M_2 - n} = \frac{\Delta M_2}{M_2} \cdot \frac{1}{1 - (n/M_2)} \left[1 + \underbrace{\left(\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2} \right)}_K \cdot \left(\frac{n}{M_2} \right) \right] \quad (1)$$

Nous pouvons calculer le facteur K qui nous donnera l'erreur limite si on se fixe à l'avance des valeurs de :

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} \text{ et de } \frac{n}{N_2}$$

dans le cas général où les erreurs absolues ΔM_2 et Δn et les erreurs relatives :

$$\frac{\Delta n}{n} \text{ et } \frac{\Delta M_2}{M_2}$$

sont quelconques.

$\frac{\Delta n}{n}$ et $\frac{\Delta M_2}{M_2}$ peuvent être chiffrés par une étude systématique de la sensibilité et de la précision du procédé d'analyse. D'où le tableau suivant :

$\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2}$	1	2	5	10	20	40	
$\frac{n}{M_2}$	1/2	3	4	7	12	22	42
	1/5	1,5	1,7	2,5	3,7	6,3	11
	1/10	1,2	1,3	1,7	2,2	3,3	5,6
	1/20	1,1	1,2	1,3	1,6	2,1	3,2
	1/40	1,05	1,1	1,2	1,3	1,5	2,05
K =							

Ainsi, partant des limites inférieures de $\Delta n/n$ et $\Delta M_2/M_2$, on peut choisir un rapport de ces deux termes. On en déduira quel est le rapport n/N_2 qui permettra de réaliser la plus grande économie de sel pour une erreur globale $\Delta Q_1/Q_1$

donnée si l'on a, de plus, déterminé les limites des erreurs $\Delta N_1/N_1$ et $\Delta q/q$.

On peut considérer, en particulier, deux cas :

1° Le procédé d'analyse permet d'opérer à erreurs relatives $\Delta n/n$ et $\Delta M_2/M_2$ égales.

L'expression (1) devient :

$$\frac{\Delta M_2 + \Delta n}{M_2 - n} = \frac{\Delta M_2}{M_2} \cdot \frac{1 + (n/M_2)}{1 - (n/M_2)}$$

ce cas se rapporte au tableau précédent pour :

$$\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2} = 1$$

2° Le procédé d'analyse ne permet d'opérer qu'à erreurs absolues :

$$\Delta M_2 \text{ et } \Delta n \text{ égales.}$$

L'expression (1) devient :

$$\frac{\Delta M_2 + \Delta n}{M_2 - n} = \frac{2 \Delta n}{M_2} \cdot \frac{1}{1 - (n/M_2)}$$

Ce cas se rapporte au tableau précédent en observant que :

$$\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2} \text{ devient } \frac{M_2}{n}$$

On prendra donc sur le tableau, hormis $M_2/n = 1$, les valeurs de K correspondant aux intersections des colonnes :

$$2 - 1/2, \quad 5 - 1/5, \quad 10 - 1/10, \quad 20 - 1/20.$$

Exemples :

$$\text{Données : } \begin{cases} \Delta M_2/M_2 = 0,5 \% \\ n/M_2 = 1/5 \end{cases}$$

Cas général :

$$\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2} = 5 \quad (\text{admis})$$

$$K = 2,5$$

$$\epsilon_{\text{lim}} = 2,5 \times 0,5 = \pm 1,25 \%$$

1^{er} Cas. — Erreurs relatives égales :

$$\frac{\Delta n}{n} / \frac{\Delta M_2}{M_2} = 1$$

$$K = 1,5$$

$$\epsilon_{\text{lim}} = 1,5 \times 0,5 = \pm 0,75 \%$$

2° CAS. — Erreurs absolues égales :

$$M_2/n = 5 \quad , \quad n/M_2 = 1/5$$

$$K = 2,5$$

$$\varepsilon_{\text{lim}} = 2,5 \times 0,5 = \pm 1,25 \%$$

Enfin, nous attirons l'attention sur le fait que le titre n de l'eau de la rivière n'est pas toujours constant dans le temps. Il conviendra, dans ce cas, de déterminer un titre moyen pour une durée d'opération prévue à l'avance et d'examiner les variations de ce titre.

Bien entendu, lorsque le sel n'est pas déjà

présent dans l'eau de la rivière, les consommations sont déterminées seulement par la précision du procédé d'analyse.

Les calculs précédents montrent qu'une assez large marge est laissée aux opérateurs dans le choix du rapport n/N_2 .

Cependant, il faut conclure que l'avantage reste aux sels non présents dans les eaux naturelles. Dans le cas contraire, une étude serait à entreprendre pour rechercher sous quelle formule chimique (autre que les sels du commerce courant) l'ion spécifique adopté devrait être utilisé de manière à réduire au minimum le poids du produit à transporter sur le terrain.

C. — MÉTHODES D'ANALYSE

Les méthodes pratiques d'analyse se réduisent à deux catégories. La méthode chimique ou volumétrique pratiquée la première demande l'observation précise d'un virage coloré de fin de réaction obtenu généralement par l'addition dans la solution à analyser d'un certain volume de réactif en solution normale. La méthode colorimétrique, grâce à la découverte d'indicateurs colorés sensibles, fait usage d'un colorimètre à lecture directe ou à équilibrage de zéro, ce qui lui confère un caractère plus indépendant de l'appréciation de l'opérateur que la première. Elle nécessite, comme la précédente, la réalisation d'un certain nombre de dilutions.

Nous n'insisterons pas sur les détails des opérations d'analyse qui doivent être annexées au code d'Essais de la Société Hydrotechnique de France, sous la forme de « Modalités d'utilisation des sels dans la mesure des débits par voie chimique ».

Nous en rappellerons seulement, ci-après, les principes généraux.

I. — Méthode chimique ou volumétrique

Les méthodes de dosage chimiques utilisent, en général, une réaction de transformation produite par un réactif dont on sait que 1 cm³ d'une solution normale de ce réactif transforme n grammes du sel à doser. Par exemple, dans la méthode de MOHR pour le dosage du chlorure de sodium, on sait que 1 cm³ d'une solution centi-normale de nitrate d'argent correspond à 0,000585 gr de chlorure de sodium.

On se trouve donc en présence de trois solutions :

Solution mère.....	titre N_1
Solution finale.....	titre N_2
Solution naturelle.....	titre n

Si l'on prend des volumes égaux de ces solutions et qu'on y ajoute le réactif à l'aide d'une burette graduée (la même pour les trois solutions), les quantités de réactif versées sont entre elles comme les masses de sel contenues dans les trois solutions. L'erreur absolue sur les concentrations ne dépend que de l'approximation de lecture sur la burette et cette erreur de lecture est la même pour les trois titrations. On aura ainsi opéré à erreurs absolues égales, mais les erreurs relatives sont très différentes. Or, lorsque les masses de sel ne sont pas égales entre elles, l'instant précis du virage est différemment apprécié par l'œil d'une solution à l'autre, les masses du précipité formé n'étant pas les mêmes. On a donc avantage à s'arranger pour obtenir dans des volumes égaux de solution des masses de sel à peu près égales, ce que l'on obtient en diluant la solution mère (N_1) et en évaporant la solution finale (N_2) et la solution naturelle (n). A ce moment, les quantités de réactif ajoutées seront presque égales et on aura opéré à erreurs relatives égales puisque l'erreur de lecture est la même pour les trois titrations, si la burette est la même que précédemment. Enfin, si en raison d'un titré très faible de la solution naturelle par exemple, on craignait d'avoir à évaporer une trop grande quantité de liquide, on pourrait encore opérer à erreurs re-

latives égales en prenant pour la titration de cette solution une burette plus sensible.

Une opération d'analyse volumétrique comprendra donc, en général, des manipulations telles que des dilutions, des évaporations, des filtrations, souvent même la neutralisation de corps indésirables, toutes opérations relevant de l'art du chimiste exercé.

Quoi qu'il en soit, les chimistes assignent aux sels relevant du dosage volumétrique les erreurs relatives de titrage suivantes :

0,2 % pour le sulfate de manganèse à 2,5 mgr/l
 0,1 % pour le chlorure de sodium à 30 mgr/l moyennant toutefois l'intervention d'une habileté opératoire qui ne s'acquiert qu'à la longue.

II. — Méthode colorimétrique

La méthode colorimétrique consiste à diluer la solution mère de manière à ramener son titre N_1 au voisinage de celui de la solution finale. Le rapport des titres N_1/N_2 s'exprime ainsi par le volume v d'eau ajouté à l'unité de volume de la solution mère. On prépare, à partir de la solution mère, un certain nombre de dilutions, par exemple 10.000, 20.000, etc., encadrant la dilution de la solution finale approximativement déterminée d'après les conditions du jaugeage. On peut ainsi graduer un colorimètre en fonction de la dilution. Les échantillons étant présentés l'un après l'autre dans l'appareil, on lit directement la dilution obtenue.

L'erreur globale est :

$$\frac{\Delta Q_1}{Q_1} = \frac{\Delta q}{q} + \frac{\Delta v}{v}$$

$\frac{\Delta v}{v}$ étant l'erreur relative sur la mesure de la dilution,

$\frac{\Delta q}{q}$ étant l'erreur relative sur le débit d'injection de la solution mère.

L'erreur relative $\Delta v/v$ dépend de la précision

des dilutions préalables. Les auteurs préconisent pour ces dilutions l'emploi de ballons jaugés, de préférence aux burettes graduées.

Une dilution de 80.000 peut être ainsi obtenue :

à 0,4 % près environ par les ballons jaugés,
 à 2 % près environ par les burettes graduées.

La précision des mesures de dilution dépend également de la sensibilité et de la fidélité du photocolorimètre. Comme cet appareil ne fournit pas une loi linéaire de la dilution en fonction de la déviation, il est nécessaire de déterminer la zone de fonctionnement qui donne la précision maximum avec un colorimètre donné.

Les solutions finales sont généralement incolores vu les dilutions de 10.000 à 100.000 couramment pratiquées. Les échantillons sont alors additionnés d'un réactif spécifique qui donne une coloration dont l'intensité dépend du titre de la solution dosée.

Pour le bichromate de soude, ce réactif est, comme nous l'avons dit plus haut, une solution alcoolique acide de diphénylcarbazine qui donne à la solution finale une coloration violacée.

Pour le nitrite de soude, ce réactif est le réactif de GRIESS qui est un mélange d' α -naphtylamine et d'acide sulfanilique en solution acétique.

Les auteurs assignent au dosage colorimétrique de ces sels les approximations suivantes :

Bichromate de soude..... $\pm 1\%$ à 0,2 mgr/l
 Nitrite de soude..... — d° —

La méthode colorimétrique présente donc l'avantage de ne nécessiter que des dilutions et que la manipulation simple d'un appareil de mesures. Elle confère ainsi à la méthode dite chimique l'appellation plus appropriée de méthode de dilution. Cette méthode pourrait être appliquée avec un colorant quelconque sans aucun réactif intermédiaire et, comme nous l'avons rappelé, elle a été appliquée avec la fluoresceïne. Toutefois, l'énorme pouvoir colorant de ce produit demande une très stricte discipline de produit dans son emploi; de plus, il présente une certaine instabilité vis-à-vis de la lumière.

(A suivre.)