Modalités pour le titrage des solutions employées dans la méthode chimique pour la mesure des débits (*)

Processes for titration of solutions used in the chemical method for discharge measurements (*)

Modalités d'utilisation du sulfate de manganèse ou du cation Mn^{++} en général

Conditions of utilization of manganese sulphate

PAR E. PRUVOT

DIRECTEUR DU SERVICE DES RECHERCHES DE FABRICATION DE LA COMPAGNIE PÉCHINEY

Les propriétés du sulfate de manganèse; leurs avantages vis-à-vis de la méthode chimique de jaugeage. — Meilleures concentrations à utiliser. — Méthodes de dosage recommandées pour la solution concentrée et pour la solution diluée.

Properties of magnesium sulphate; their advantages vis-à-vis the chemical method for discharge measurements—the best concentrations to use.—Methods of quantitative analysis recommended for the concentrated and diluted solutions.

I. — Caractéristiques techniques du sulfate de manganèse

Le sulfate de manganèse satisfait aux conditions techniques énumérées dans le paragraphe A. II du fascicule n° 4 relatif à l'utilisation de la méthode chimique.

En particulier :

Le manganèse Mn^{++} n'existe dans aucune eau naturelle. Transformé par oxydation en Mn^{7+} (permanganate), il a un pouvoir de coloration intense : 1 mg de Mn^{7+} colore déjà très fortement 1 litre d'eau en rouge violet.

En outre, le manganèse est l'un des éléments les plus faciles à doser de la chimie :

- L'acide permanganique sert lui-même d'indicateur coloré de fin de réduction;
- Le dosage sur un même échantillon peut se répéter un nombre indéfini de fois, par réoxydations successives de l'échantillon, ce qui permet de réduire les erreurs accidentelles de mesure.

Les dosages successifs des prises d'échantil-

(*) Des tirés à part de ces articles constitueront un complément du Code d'Essais des Installations Hydrauliques de la Société Hydrotechnique de France.

lons s'effectuent en intercalant des témoins à teneurs connues de manganèse. Les étalons-témoins sont très précis car on part de permanganate bicristallisé; le permanganate est dissous dans l'eau de la rivière. On peut opérer en somme d'une manière analogue à celle utilisée en spectrographie par insertions d'étalons dans les spectres d'échantillons inconnus sur une même plaque.

La solubilité du sulfate de manganèse est considérable.

520 g de SO^4Mn anhydre par litre d'eau à 5° C
700 g de SO^4Mn anhydre par litre d'eau à 70° C

Le prix d'achat du sulfate de manganèse est relativement réduit.

II. — Concentration optimum

Le dosage précis (à $\pm 0,2\%$ près) du sulfate de manganèse peut être obtenu pour une concentration de 0,8 mg de Mn par litre, soit 2,2 mg de sulfate de manganèse par litre.

Toutefois, par prudence, il est préférable de

PREMIER CAS

100 g Mn/litre de solution concentrée et
1,5 mg Mn/litre de solution diluée.

Débits à mesurer	Vol. total de l'eau à mesurer	Quantités totales de Mn à injecter	Vol. total de solution concentrée à injecter	Débit (*) de la solution concentrée à l'inject.
m ³ /s	m ³	g	litres	cm ³ /s
1	1.200	1.800	18	15
2	2.400	3.600	36	30
3	5.600	5.400	54	45
4	4.800	7.200	72	60
5	6.000	9.000	90	75
7,5	9.000	13.500	135	112,5
10	12.000	18.000	180	150
15	18.000	27.000	270	225
20	24.000	36.000	360	340
25	30.000	45.000	450	375
30	36.000	54.000	540	450
40	48.000	72.000	720	600
50	60.000	90.000	900	750
75	90.000	135.000	1.350	1.125
100	120.000	180.000	1.800	1.500
200	240.000	360.000	3.600	3.000

(*) Jusqu'à 75 cm³/s l'injection par vase de MARIOTTE est recommandée.

ne pas descendre à des concentrations en SO^4Mn inférieures à 2,5 mg/litre.

Pour les faibles débits, on aura même intérêt à se limiter à 4 mg/litre.

Les solutions initiales, injectées dans une rivière, sont généralement concentrées au voisinage de la demi-saturation à 100 g/litre de manganèse, ce qui correspond à 275 g/litre de SO^4Mn anhydre. Pour les débits importants, on peut même utiliser des solutions comprenant 130 à 140 g/litre de Mn.

L'échantillon de solution finale correspond donc à une dilution variant de 1/130.000 à 1/66.000 de la solution mère.

Par suite, un débit de 1 l/s de solution concentrée suffira pour la mesure d'un débit compris entre 66 et 130 m³/s.

Un jaugeage exigeant une durée d'injection de 20 minutes nécessitera donc 1,8 kg de Mn ou 5,0 kg de SO^4Mn par m³/s à mesurer.

Le tableau suivant, établi pour une durée d'injection de 20 minutes, donne d'ailleurs directement, en fonction du débit à mesurer, les quantités de sel à injecter et les débits de solution initiale.

DEUXIÈME CAS

130 g Mn/litre de solution concentrée, et
1 mg Mn/litre de solution diluée.

Débits à mesurer	Vol. total de l'eau à mesurer	Quantités totales de Mn à injecter	Vol. total de solution concentrée à injecter	Débit (*) de la solution concentrée à l'inject.
m ³ /s	m ³	g	litres	cm ³ /s
1	1.200	1.200	9,2	7,7
2	2.400	2.400	18,5	15,4
3	3.600	3.600	27,7	23,2
4	4.800	4.800	37	32
5	6.000	6.000	46,2	38,5
7,2	9.000	9.000	69,2	57,7
10	12.000	12.000	92,3	77
15	18.000	18.000	148,2	124
20	24.000	24.000	185	154
25	30.000	30.000	231	192
30	36.000	36.000	277	232
40	48.000	48.000	370	320
50	60.000	60.000	462	385
75	90.000	90.000	692	577
100	120.000	120.000	923	770
200	240.000	240.000	1.850	1.540

NOTA. (1) Le deuxième cas correspond encore à d'excellentes conditions de travail. Nous pourrions même parfois descendre à 0,8 mg de Mn/litre.

(2) On peut évidemment augmenter ou diminuer la durée d'injection. Dans des torrents à grand brassage, 8 à 10 minutes suffisent

III. — Préparation de la solution concentrée du sulfate de manganèse

Lors de la préparation de la solution concentrée du sulfate de manganèse, il peut arriver que du bioxyde de manganèse insoluble précipite et trouble la solution. Cela est dû à un phénomène d'hydrolyse du sulfate. Pour le supprimer, il suffit d'acidifier légèrement avec un peu d'acide sulfurique. Si la solution se fait dans un bac en fer l'hydrogène naissant dégagé réduit MnO^2 .

Nous avons trouvé plus expéditif et plus simple d'ajouter à la solution un peu de bisulfite de sodium de la qualité technique pour photographie.

Le SO^2 réduit instantanément MnO^2 et la liqueur devient limpide. Il faut absolument éviter tout dépôt d'hydrate manganique.

Nous insistons sur la nécessité absolue de se laver les mains lorsqu'on a touché la solution concentrée avant de manipuler les prélèvements. Ce qui nous amène à dire que les cations Mn^{++} sont très peu toxiques.

IV. — Dosage du manganèse

On distinguera la solution concentrée et la solution diluée car habituellement la même méthode n'est pas employée pour les deux solutions, bien que rien ne s'oppose à le faire. C'est seulement pour des raisons de commodité qu'une méthode différente est choisie pour la solution concentrée.

1° SOLUTION CONCENTRÉE :

a) *Détermination du titre approché en g de Mn/litre par la connaissance de la densité de la solution.*

On la mesure avec un aëromètre de Baumé au 1/10 de degré. Ceci est intéressant pour les contrôles préalables avant injection.

Voici les chiffres observés, qui sont des moyennes d'une centaine de cas de solution (voir graphique joint).

B°	g Mn/litre
10	23,5
13	35
15	42
20	60
25	78
30	99
35	125
38	134,5
40	141
41	144,3

b) Dosage chimique :

Principe :

Transformer par action oxydante du persulfate ($\text{S}^2\text{O}_8\text{Am}^2$ ou $\text{S}^2\text{O}_8\text{K}^2$) le Mn^{++} en MnO^2 (Mn^{4+}) dans un milieu neutre ou très légèrement acide.

Doser MnO^2 par une solution de sulfate ferreux en excès, et déterminer l'excès de sulfate ferreux par un titrage en retour au moyen de permanganate. Le permanganate sert d'indicateur coloré.

Solutions nécessaires :

1° *Solution ferreuse d'ammoniaque ou sel de Mohr :*

Sel de Mohr : 35 g/litre
Acide sulfurique 60° B = 100 cm³
Eau : q.s. pour 1 litre

2° *Solution de permanganate de potassium ou sel bicristallisé :*

Faire à l'avance une solution mère à 11,420 g de MnO^4K par litre (fiolle jaugée). La diluer dix fois (fiolle jaugée de 1 litre), 1 cm³ de cette solution diluée correspond exactement à :

0,002 g de Fe

ou 0,398 mg de Mn dosé sous forme de MnO^4K
ou 0,982 mg de Mn dosé sous forme de MnO^2

Opération :

Lorsque les solutions sont aux alentours de 100 g/litre de Mn, opérer sur 1 cm³ de liqueur initiale.

Pour cela, en prélever 10 cm³ avec une pipette de précision, la liqueur étant à 20°.

Faire un volume :

ou dans une fiole jaugée de 1.000 cm³,
dont on reprend 100 cm³

ou dans une fiole jaugée de 500 cm³,
dont on reprend 50 cm³

Verser la prise dans un erlen de 500 — diluer à 250 environ. Faire bouillir et ajouter peu à peu 2 g de persulfate d'ammoniaque. La liqueur jaunit, se trouble et laisse déposer un précipité brun de MnO².

Si le précipité ne se forme pas ou se forme mal, ajouter de l'ammoniaque cm³ par cm³ jusqu'à ce que le précipité se forme, puis ajouter autant de fois 0,74 cm³ d'acide nitrique qu'on a ajouté de cm³ d'ammoniaque. Le précipité de MnO² ne doit pas se redissoudre.

Faire bouillir quelques minutes, puis laisser refroidir un peu avant de filtrer.

Filtrer sur filtre sans cendre (bande blanche ou bleue), laver à l'eau distillée bouillante. Vérifier qu'il ne reste plus de Mn dans le filtre et pour cela ajouter un peu de persulfate et quelques gouttes de nitrate d'argent à 2 % (formation de l'acide permanganique).

Mettre le filtre avec son précipité dans un bêcher ou dans l'erien où MnO² a été précipité, verser 50 cm³ d'une solution de sulfate ferreux exactement mesurés à la burette de précision au 1/10.

Le MnO² se dissout intégralement et la solution devient limpide.

On titre en retour l'excès avec le permanganate. D'autre part, on a établi la correspondance entre la solution ferreuse et le permanganate, ce qui permet de calculer le Mn de la liqueur.

EXEMPLE :

10 cm³ de la liqueur ferreuse valent

24 cm³ de MnO⁴ K à 1,142 g MnO⁴ K/litre

D'où 50 cm³ en valent 120 cm³.

Si l'on a employé 20 cm³ de MnO⁴ K pour le titrage en retour, on a Mn pour 1 cm³ de la liqueur initiale.

$$(120 - 20) \times 0,982 = 98,2 \text{ mg}$$

soit 98,2 g Mn litre.

Il y a lieu d'ajouter, le cas échéant, le Mn du filtrat dosé à l'état de permanganate.

Précision : $\pm 0,2 \%$ (chiffre expérimental contrôlé).

Observations : faire 3 dosages ou plus et prendre la moyenne.

2° SOLUTION DILUÉE :

Les prélèvements effectués au cours des jaugages seront placés avantageusement dans des « canettes » de 600 cm³ environ.

a) Préparation du dosage :

Le dosage s'effectue en principe sur 500 cm³ d'eau de prélèvement mesurés au moyen d'une fiole jaugée. Il n'est pas nécessaire de procéder à des corrections de volume si l'eau est trop froide, trop différente de 15°, car les écarts de densité sont inférieurs au 1/1.000°.

t.	d.
4°	1,000
8	0,99976
15	0,99972
10	0,999126
20	0,99823

L'eau est préalablement filtrée sur papier sans cendre (bande rouge) si elle est boueuse.

Les 500 cm³ sont versés dans un erlen pyrex à fond plat, de 1 litre grand goulot, verre non coloré (important).

Tous les erlens sont numérotés avec les mêmes numéros que les prises. On les aligne sur une table et on verse successivement dans chacun d'eux (*), et dans la suite indiquée (solution avec eau distillée; agiter après chaque addition) :

2 g de nitrate d'ammoniaque (ou 10 cm³ d'une solution à 20 %);

2 cm³ d'une solution nitrate d'argent à 2 %;

5 cm³ d'acide phosphorique pur à 40° B;

2 g de persulfate d'ammoniaque (ou 10 cm³ solution à 20 %).

(*) La pesée de précision n'est pas du tout nécessaire.

Les erlens sont alors disposés sur une table chauffante électrique de manière à les amener à l'ébullition en 30 minutes environ. Maintenir 5 minutes. Refroidir énergiquement sous un robinet d'eau froide. Essuyer la fiole et titrer. Au moment du titrage, la température du liquide ne doit pas dépasser 25° pour annuler la vitesse de réoxydation du Mn un peu catalysée par PO_4H^- et Ag^+ .

b) Titrage :

Préparer une solution titrée ferreuse faible et dont la correspondance avec le permanganate est établie précisément n fois ($n > 10$, parfois 15 à 20) par les témoins dont il a été parlé plus haut.

Pour cela, on utilise les erlens contenant les 500 cm³ d'eau de rivière avant et après passage de la nappe de Mn et dont l'absence de coloration atteste qu'il n'y a pas de Mn.

Dans ces fioles, dites fioles-témoins, verser 20 cm³, exactement mesurés à la pipette de précision ou à la burette, de la solution précédente de MnO^4K à 1,142 g Mn/litre, diluée dix fois.

Nous avons vu que 1 cm³ de cette solution primitive correspondait à 0,398 mg de Mn. S'il est dosé en forme de MnO^4K , 20 cm³ dilués dix fois correspondent à 0,796 mg de Mn (0,8 mg en chiffre rond).

Pour des raisons de précision, il est commode d'utiliser une dizaine de cm³ de la solution ferreuse faible pour réduire les 0,8 mg de Mn sous forme de permanganate.

Pour cela, la solution ferreuse à 35 g de sel de Mohr par litre est diluée dix fois aussi et c'est elle qui servira à titrer à la fois le Mn des prises et le Mn des témoins. Il est avantageux d'en faire plusieurs litres d'un coup pour être sûr de toujours opérer la réduction avec la même solution ferreuse.

NOTA :

(1) On peut effectuer les titrages sur V cm³ de prise; V différent de 500. Il arrive de titrer sur 250 — 400 — 600, etc.

(2) L'opérateur doit intercaler ses témoins dans le titrage dit (il faut qu'il y ait un roulement d'au moins 6 témoins pour 18 à 20 prises). Il doit effectuer ses gestes et ses dosages toujours avec le même rythme.

Le dosage doit s'effectuer assez vite pour combattre la faible vitesse de réoxydation en MnO^4K du Mn^{2+} .

Il y a un véritable tour de main à attraper.

L'opérateur tient la fiole dans la main droite et l'agite constamment tandis qu'avec la main gauche il manœuvre le robinet de la burette de précision.

Il faut pousser la réduction du MnO^4K jusqu'à extinction complète du rose. Le point précis d'extinction apparaît plus nettement si l'on a mis un papier blanc formant fond sous l'erlen.

(3) Le dosage d'une fiole une fois terminé, le deuxième opérateur y remet 2 g de persulfate d'ammoniaque pour redoser une deuxième fois le Mn sur la même prise. L'erlen est remplacé sur le réchaud, ébullition 5 minutes, etc.

On procède ainsi à trois dosages, quelquefois plus si besoin est, sur la même prise. Les témoins à Mn connu subissent le même cycle.

(4) Il importe d'être très propre, si l'on a manipulé auparavant la solution concentrée, il faut de toute nécessité se laver soigneusement les mains.

(5) Si, par le jeu des ébullitions successives sur une même prise, on a évaporé trop d'eau, rajuster à 500 environ par un peu d'eau distillée en repérant le niveau primitif simplement par trait au crayon gras bleu.

(6) Les dosages s'effectuant en grande série, il n'est pas du tout nécessaire de repartir à chaque fois du zéro de la burette. Faire les lectures successivement après chaque dosage. Les différences donnent les solutions ferreuses utilisées.

(7) On peut employer une solution arsénieuse au lieu d'une solution ferreuse. Nous l'avons fait parfois. Mais nos préférences vont à la solution ferreuse.

(8) On pourrait aussi utiliser un colorimètre photométrique. Ce serait peut-être plus élégant et plus rapide. Nous ne pensons pas que ce soit nécessaire.

V. — Matériel nécessaire

Il est des plus simples. Si simple même qu'il n'y a aucune difficulté à installer un laboratoire volant dans une usine hydro-électrique, parfois même en plein air l'été.

Ce matériel se compose de :

- 1 ou 2 plaques chauffantes électriques, dimensions optima 75 × 40 cm.
- 1 plaque peut chauffer 15 erlens de 1 litre. Puissance 3 à 4 kW/.
- 1 trentaine d'erlens en pyrex, verre non coloré, de 1 litre, grand goulot.
- Quelques spatules.

- 1 trébuchet ordinaire avec sa boîte de poids (on suppose que la liqueur titrée de permanganate a été préparée au laboratoire. Dans tous nos déplacements, nous emportons toujours deux litres au moins de la liqueur à 1,142 g de MnO^4K par litre ou 500 cm^3 de la liqueur à 11,420 g de MnO^4K . Toute la méthode repose sur l'exactitude de cette liqueur).
- 2 burettes de précision de 50 cm^3 graduées en 1/10 de cm^3 , avec robinet droit (attention au bon fonctionnement des robinets, léger graissage).
- 2 pipettes de précision, 1 de 20 cm^3 et 1 de 10 cm^3 .
- 2 éprouvettes à pied de 50 cm^3 graduées par 1/2 cm^3 .
- 1 éprouvette à pied de 1.000 cm^3 graduée par 10 cm^3 .
- 2 fioles jaugées de 1.000 cm^3 .

- 2 fioles jaugées de 500 cm^3 .
- 2 fioles jaugées de 250 cm^3 .

Nous rappelons, pour mémoire, les produits chimiques nécessaires :

- permanganate de potasse,
- persulfate d'ammoniaque,
- nitrate d'argent,
- nitrate d'ammoniaque,
- acide phosphorique pur à 40° B°,
- sel de Mohr (ou sulfate double ferreux et d'ammoniaque).

NOTA. — Un bon chimiste suffit largement pour ces dosages qui sont classiques et qui n'offrent aucune cause d'erreur dans les principes de leur méthode. Au surplus, la réaction développée du Mn^{2+} en Mn^{7+} est *exclusivement spécifique du Mn*. Cette considération est déterminante à notre sens dans le choix du corps mesureur.