

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 nitrite de soude

Conditions of utilization of sodium nitrite

PAR R. ZIRILLI,

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLOMÉ
DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

Les principes du dosage colorimétrique des nitrites; la concentration finale optimum: environ 0,4 mg/l. — Les modalités pratiques du dosage du nitrite de soude, son degré de précision et sa sensibilité. Les précautions à prendre, compte tenu de l'instabilité des nitrites en présence de certaines bactéries, et compte tenu de la teneur appréciable, en nitrites, de certaines eaux naturelles. Exemple de jaugeage.

Principles of colorimetric titration of nitrites; final optimum concentration: 0.4 mg/l approximately. Practical methods of sodium nitrite titration, its degrees of accuracy and sensitivity. Precautions necessary, bearing in mind instability of nitrites with certain bacteria and considering their appreciable concentration in certain natural waters. Gauging example.

I. — Caractéristiques techniques du nitrite de soude.

Le titrage du nitrite de soude utilise la propriété que présente l'acide nitreux de fournir des matières colorantes rouges par diazotation d'amines suivie de copulation de phénols ou d'amines. Si la concentration en ions NO_2 est faible, la matière colorante reste en solution et confère à cette dernière une coloration variant du rose au rouge suivant les concentrations. Les dosages sont effectués par colorimétrie.

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

Toutefois, la réaction chimique précédente

n'est pas instantanée. Purement organique, elle se poursuit avec le temps. C'est pourquoi la coloration devient de plus en plus foncée, d'où la nécessité de comparer des solutions préparées simultanément et dans des conditions identiques, de façon à éviter tout ce qui est susceptible de modifier le développement de la réaction.

En outre, le nitrite de soude existe dans les eaux naturelles. Il y aura donc quelques précautions à prendre pour l'utiliser. Si le titre naturel des eaux en nitrite de soude se maintient constant au cours d'une mesure, il y a aura lieu d'injecter une quantité de sel telle que le titre final soit

(*) Cf. *la Houille Blanche*, n° 2, 1953, p. 282 et n° 3, 1953, p. 389. — Des tirés à part de ces articles constitueront un complément au Code d'Essais des Installations Hydrauliques de la Société Hydrotechnique de France.

au moins égal au triple de la teneur initiale dans les eaux naturelles.

TOXICITÉ DES NITRITES. — Les poissons ne seront soumis à l'action des nitrites que durant quelques minutes (10 au maximum) et les eaux de rivières poissonneuses possèdent parfois des teneurs en nitrite de l'ordre de celles que l'on ajoute. Des essais de toxicité ont été effectués. Malgré cela, il a été vérifié, et constaté que des poissons pouvaient vivre plusieurs heures sans être incommodés dans une eau contenant 10 mg de nitrite par litre.

II. — Concentration optimum.

Le dosage précis (à $\pm 1\%$ près) du nitrite de soude peut être obtenu pour une concentration de 0,2 mg/litre.

Toutefois, par prudence, il est préférable de ne pas utiliser de solutions finales concentrées à moins de 0,4 mg/litre.

Les solutions initiales injectées dans une rivière sont généralement concentrées à 100 g/litre de nitrite de soude.

L'échantillon de solution finale correspond donc à une dilution de l'ordre de 250.000. Par suite, un débit de 1 litre/s de solution concentrée suffira pour la mesure d'un débit de 250 m³/s. En d'autres termes, un jaugeage exigeant une durée d'injection de 20 minutes nécessitera environ 250 g de NO²Na par m³/s à mesurer.

III. — Dosage du nitrite de soude.

a) PRÉPARATION DU RÉACTIF. — Il existe un certain nombre de variantes du réactif de GRIESS (*) (1-8). Après examen, il a été constaté que la plus sensible est constituée par un mélange d' α naphtylamine et d'acide sulfanilique en solution acétique (5).

On prépare le réactif en dissolvant à chaud 1 gr d' α naphtylamine dans 500 cm³ de CH³COOH 30 % et à froid 2,5 g d'acide sulfanilique dans 500 cm³ CH³COOH 30 %. On mélange les deux solutions froides.

Le réactif s'altère notablement à la lumière et doit être conservé dans des flacons bruns, bouchés à l'émeri. S'il y a transformation partielle,

la solution primitivement incolore ou légèrement rosée devient brune. On purifie alors le réactif en l'agitant avec de la poudre de zinc et en le filtrant ensuite.

10 cm³ du réactif permettent l'analyse de 100 cm³ de solution à analyser (concentration inférieure à 1 mg nitrite/litre).

b) ANALYSE. — On place dans un bécher 100 cm³ de la solution-témoin, dans un autre 100 cm³ de la solution à analyser. On ajoute simultanément aux deux solutions 10 cm³ du réactif. Il suffit alors d'attendre que la coloration soit suffisante pour se prêter à la mesure colorimétrique.

c) FILTRE COLORÉ. — Pour les premiers essais il a été adopté comme filtre coloré une solution bleue d'indigo, telle qu'un large trait noir sur du papier blanc ne soit plus visible à travers 3 cm de la solution. L'épaisseur de la couche traversée par le rayon lumineux variait de 5 à 8 mm, suivant l'intensité des colorations à comparer. On a réglé, lors de chaque mesure, l'épaisseur du filtre et l'intensité de la source lumineuse jusqu'à ce qu'apparaisse dans l'oculaire une teinte sensible à l'œil, en général comprise entre le bleu et le violet, ni trop claire, ni trop obscure.

Plus tard, on a substitué à la solution d'indigo un verre coloré bleu au disque, ce qui a amélioré les résultats.

IV. — Précision et sensibilité.

La précision des analyses est fort satisfaisante, ainsi que le prouvent les résultats ci-après :

CONCENTRATION en mg nitrite/litre	
<i>Théorique</i>	<i>Observée</i>
0,219	0,218
0,226	0,227 (contrôle)
0,303	0,300
0,265	0,265
0,265	0,265
0,265	0,268
0,265	0,262
0,312	0,309
0,226	0,228
0,211	0,213
0,358	0,362
0,299	0,301 (contrôle)
0,321	0,319

(*) 1. FEIGL. Qualit. Analyse mit Hilfe Tüpfelreaktionen S.306.

2. LUNGE. Z. für angew. Ch., 1894, 346.

3. LUNGE. Z. für angew. Ch., 1902, 1.

4. LUNGE. Ch. Z., 1901, 586.

5. HAHN. Ber., 1952, 2334.

6. BLOM. Ber., 1926, 121.

7. TREADWELL. Analyse quantitative. Acide nitreux.

8. PREUSSE et TIEMANN. Ber., 1878, 627.

La sensibilité de la réaction a été déterminée en diminuant progressivement la concentration des solutions nitreuses jusqu'à 0,1 mg/litre de nitrite. A ces dilutions, l'analyse colorimétrique est encore précise à 1 % près, à condition cependant d'attendre suffisamment pour que la coloration soit assez intense pour une appréciation exacte.

Durée d'attente	1/2 h	1 h	1 h 1/2	2 h	Théorique	Concentration
Analyse I	42,7	42,7	42,5	42,7	42,7	0,213 mg
— II	41,8	41,2	41,4	41,3	41,2	0,167 mg
— III	42,2	42,5	42,5	42,4	42,4	0,261 mg
— IV	42,0	44,5	44,6	44,3	44,6	0,139 mg
— V	41,6	41,4	41,3	41,0	41,3	0,163 mg

La comparaison des colorations de deux solutions de nitrite est donc possible jusqu'à la dose de 0,1 mg/litre. Il reste à examiner l'influence sur la précision des mesures de la stabilité des nitrites, de leur pré-existence dans les eaux de rivière.

a) STABILITÉ DES NITRITES. — Les nitrites sont peu stables, particulièrement en milieu acide. Ils se réduisent ou s'oxydent facilement. Ils se forment en outre dans les eaux à partir des nitrates, sous l'action de certaines bactéries, et se détruisent sous l'action d'autres bactéries.

La présence de nitrates dans les eaux, et celles des nitrites en dérivant, indique toujours la présence de bactéries et confère à l'eau un caractère de pollution, admis proportionnel à la présence de nitrite. L'eau de l'Aar, après Olten, contient 0,05 mg de nitrite/litre; celle de la Venoge, avant son embouchure, 0,06 mg; celle du Flon à sa sortie de la ville de Lausanne, donc après avoir reçu la majeure partie des égouts, 2 mg/litre. Cette dernière représente donc un cas extrême de pollution, les deux autres des pollutions courantes.

L'action bactérienne a été étudiée ainsi que divers traitements destinés à la combattre, soit en opérant en présence de substances bactéricides neutres vis-à-vis des nitrites (CHCl_3 , toluène, Na^2F^2), soit en protégeant l'ion NO^2 par formation d'un complexe avec un sel de cobalt.

Ces essais ont été effectués avec une eau présentant un degré de pollution élevé, celle du Flon à la sortie de Lausanne. Cette eau, trop trouble pour nos mesures colorimétriques, a été filtrée et diluée à trois fois son volume avec de l'eau potable. On a alors introduit dans cette eau

du nitrite à raison de 0,400 mg/litre et réparti la solution ainsi formée dans 5 flacons :

- I. Solution inchangée.
- II. — plus 1 % CHCl_3 ,
- III. — plus 1 % toluène,
- IV. — plus 5 mg Na^2F^2 /litre,
- V. — plus 5 mg CoCl^3 /litre.

Les mesures colorimétriques entreprises immédiatement et répétées à intervalles de 24 heures ont donné les résultats suivants :

SOLUTIONS	I	II	III	IV	V
0 heure...	41,2	40,4	40,2	41,0	40,3
24 heures...	41,5	42,3	40,1	43,2	41,2
48 heures...	41,4	42,1	41,4	42,6	42,0

La solution-témoin, fraîchement préparée lors de chaque mesure, était la même dans tous les cas.

Il est à remarquer que ces essais ont été faits dans des conditions excessivement défavorables à la précision des analyses : eau trouble, additionnée de matières étrangères, forte teneur préalable en nitrite (0,5 mg nitrite après dilution). Cependant, même dans un cas extrême comme celui-ci, les variations sont faibles.

Ces essais ont été répétés en prenant alors une eau à caractère de pollution moins marqué que celui de la précédente, mais cependant relativement élevé : 0,1 mg NaNO_2 /litre. Il s'agit de l'eau de la Venoge avant qu'elle se jette dans le Léman. Les résultats suivants :

SOLUTIONS	I	II	III	IV	V
4 heures...	35,9	36,4	35,1	36,9	34,5
23 heures...	36,5	37,3	36,4	36,6	35,0
31 heures...	36,1	36,0	36,7	36,6	38,2
47 heures...	36,8	37,5	37,6	36,9	37,4
71 heures...	36,7	37,0	36,4	36,7	36,9
95 heures...	36,4	37,0	36,2	36,8	36,6

permettent de constater que les différences sont faibles eu égard aux mauvaises conditions d'expériences.

On peut encore mentionner les essais effectués de la façon suivante :

Une eau industrielle usée (eau de Bret) a été

souillée par adjonction de sable, de feuilles mortes, de terre. Cette eau a été divisée en deux parties dans l'une desquelles il a été introduit du nitrite à raison de 0,400 mg NaNO_2 /litre et l'autre étant restée sans changement. Après avoir fait passer dans ces deux solutions un violent courant d'air pendant 12 heures environ pour vérifier simultanément l'influence de l'air sur la stabilité des nitrites et celle des impuretés usuelles d'une eau de rivière, il a été ajouté à la fraction ne contenant pas encore de nitrite, 0,400 mg NaNO_2 /litre également et procédé à l'analyse colorimétrique des deux solutions. Elles se révélèrent être identiques à moins de 1 % près :

0,398 et 0,401 mg NaNO_2 /litre

On peut en déduire que l'action bactérienne ne joue pas un grand rôle dans la précision des mesures analytiques.

b) INFLUENCE DE LA TENEUR DES NITRITES SUR LA PRÉCISION DES MESURES. — Le fait qu'une eau de rivière contient naturellement une certaine quantité de nitrite est susceptible de fausser les résultats et de diminuer la précision des jaugages.

Soit une eau contenant déjà B mg nitrite/litre. Soit A la quantité ajoutée lors des opérations. La concentration totale en nitrite est donc :

$$(A + B) \text{ mg/litre}$$

La concentration de la solution de comparaison sera au total :

$$(A' + B) \text{ mg/litre}$$

où A' est connu.

Le colorimètre fournit le rapport :

$$\frac{A + B}{A' + B} = K$$

On voit donc que si $K = 1$, l'erreur est nulle, quelle que soit la valeur de B. Cela signifie que si l'on compare deux solutions d'égale concentration ($A = A'$), la teneur préalable en nitrite ne comporte pas la correction des résultats. La précision de l'analyse cependant est diminuée, car l'erreur absolue, fonction de $(A + B)$, ne se rapportera effectivement qu'à A, d'où l'influence de B sur la précision des analyses.

Avant de procéder aux opérations de mesure de débits, il sera donc nécessaire, par un dosage approximatif, d'évaluer la quantité de nitrite déjà contenue dans l'eau et d'introduire la solution concentrée de façon que la teneur finale en nitrite soit au moins le double de la teneur initiale et de toute façon supérieure à 0,2 mg/li-

tre, sous réserve toutefois que la teneur initiale en nitrite s'avère relativement constante.

V. — Exemple.

MESURE DU DÉBIT D'UNE TURBINE AUX USINES ÉLECTRIQUES DE GÖSGEN

Nous avons procédé à un essai pratique en jaugant le débit du canal d'une turbine-basse chute. Nous avons choisi le canal d'une turbine d'un ancien modèle, où le brassage est meilleur. Le débit, selon les chiffres fournis par les bureaux de l'usine, est d'environ 50 m³/s.

Marche des opérations. — Le Service Fédéral des Eaux, qui contrôlait cette expérience, nous a fourni un vase de Mariotte d'une capacité de 120 litres, muni d'une buse assurant un débit constant de 0,1595 litres/s. Nous avons rempli ce vase d'une solution de 10 % NaNO_2 . La solution se déverse par la buse sur une rigole horizontale de 8 mètres, placée perpendiculairement au canal, un mètre au-dessus du niveau de la rivière. Cette rigole est percée d'une vingtaine de trous à intervalles réguliers, par lesquels s'échappe la solution qui tombe à la surface de l'eau, à l'entrée du canal. Nous réalisons ainsi une répartition uniforme, mais superficielle du réactif. L'introduction de la solution nitreuse est poursuivie pendant 6 minutes.

Les échantillons ont été prélevés à la sortie du canal de fuite après 3 à 4 minutes 1/2, à des profondeurs différentes et en divers points. Nous avons analysé immédiatement les échantillons.

La solution-témoin a été préparée à partir de la solution concentrée de nitrite renfermée dans le vase de Mariotte, en utilisant comme solvant l'eau de la rivière. Le rapport de dilution 1/244.000 correspondait à celle qu'aurait subie la solution initiale si le débit du canal était de 39 m³/s. Nous avons ensuite ajusté la concentration de la solution de manière qu'elle soit la même que celle de la solution à analyser. Nous avons trouvé les résultats suivants que nous exprimons en débits :

En surface :

à droite : 58 m³/s; à gauche : 55,5 m³/s

A mi-profondeur :

à droite : 48 m³/s; à gauche : 55,5 m³/s

En profondeur :

à droite : 41 m³/s; à gauche : 48 m³/s

REMARQUES. — Nous pouvons observer que la répartition du nitrite n'est pas uniforme. Le brassage est insuffisant. Nous constatons un renversement de la veine liquide, confirmant en cela les déductions des Ingénieurs de l'usine.

Le mode d'introduction du nitrite doit donc être encore amélioré dans le sens d'une réparti-

tion plus homogène dans toute la section du canal, afin d'obtenir des résultats satisfaisants lors de jaugeages de cours d'eau où le brassage naturel est faible. Une bonne méthode, nous semble-t-il, consisterait à injecter la solution sous pression dans la rivière. Ce serait réalisable par l'emploi d'une seringue à débit constant. On ajusterait à cette seringue un tube à ramifications multiples répartissant uniformément la solution dans toute la section.

Notons encore l'avantage qu'il y aurait à travailler avec des solutions concentrées de nitrite (40 %). Un litre d'une telle solution suffirait à mesurer le débit d'un cours d'eau de 6-7m³/s, l'écoulement étant prévu pour une durée de 5 minutes.

VI. — Conclusions.

1) La précision des analyses colorimétriques peut être rendue extrêmement grande lorsqu'il s'agit de comparer deux solutions colorées pré-

parées de la même manière, dans le même solvant.

2) L'application de l'analyse colorimétrique au jaugeage du débit des cours d'eau est réalisable dans de bonnes conditions si l'on utilise la détermination des nitrites par le réactif de GRIESS. Elle conviendra particulièrement aux torrents de montagne et en général à toutes les eaux non polluées. Elle est applicable également aux eaux dont la pollution n'est pas excessive (teneur préalable en nitrite inférieure à 0,2 mg nitrite/litre), mais il est préférable alors de procéder aux mesures colorimétriques le plus tôt possible, le jour même si faire se peut. On évitera ainsi une destruction éventuelle de nitrite.

3) La méthode n'est pas recommandée dans le cas de rivières à teneur préalable en nitrite supérieure à 0,2 mg/litre, car les quantités de nitrite qu'il faudrait alors ajouter diminueraient l'intérêt du procédé.

