

tion organique. Il dit (1) : « Les nitrates sont le terme ultime de la transformation des matériaux azotés dans le sol, et, une fois formés, ils sont aussi peu retenus que le sel marin, de sorte qu'ils passent dans les eaux courantes.

Leur présence dans les eaux est donc un symptôme favorable; ils ne doivent pas être très abondants car cela témoignerait qu'il se fait quelque part au voisinage, un travail très actif de nitrification qui, s'il était troublé ou interrompu, enverrait dans les mêmes eaux des nitrites ou de la matière organique encore intacte. »

M. Lepierre a affirmé au IV<sup>e</sup> Congrès de chimie, que l'on devait considérer la présence des nitrates, même à petite dose de 2 à 3 millig. par litre, comme nuisible, car l'analyse a toujours démontré que les eaux nitratées étaient en même temps polluées.

Il existe plusieurs procédés de dosage (2).

Nous avons dosé colorimétriquement par le réactif sulfophénique Grandval et Lajoux, obtenu en dissolvant avec la précaution de refroidir et d'opérer peu à peu, 75 gr. de phénol pur en neige dans 925 gr. d'acide sulfurique pur. Nous évaporons à sec sur un bain de sable, 10 cc. de l'eau à analyser dans une capsule de porcelaine (nous plaçons en même temps sur le bain de sable 9 capsules renfermant chacune une eau différente ce qui diminue beaucoup le temps employé), puis sur le résidu sec, nous versons 1 cc. du réactif sulfophénique Grandval et Lajoux, que nous promenons sur les bords de la capsule, puis goutte à goutte pour éviter les projections, 5 cc. d'eau distillée (bien exempte de nitrates) et 10 cc. d'ammoniaque pur. S'il y a du nitrate, il se forme du picrate d'ammoniaque jaune dont la teinte est encore très nettement perceptible avec une dose correspondant à un centième de milligramme d'acide azotique.

Si notre solution est absolument incolore, nous pouvons conclure à l'absence de toute trace de nitrate. Si elle est

(1) Traité de microbiologie, p. 314. A. 1.

(2) Pour plus amples détails sur le dosage des nitrates consulter notre traité d'analyse quantitative. Maloine, éditeur, Paris.

colorée très faiblement, nous l'examinons directement dans l'un des tubes de l'appareil colorimétrique de la figure 5 et comparativement avec une solution de picrate d'ammoniaque de titre connu. Si la solution est plus fortement colorée, nous étendons avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de 50 cc. des tubes

Nous obtenons des solutions picratées de titre connu en prenant :

Azotate de potasse pur (p. m. 101) . . . 1 gr. 60  
Correspondant à  $AzO^3H$  (p. m. 63) . . . 1 gr.

dissolvant dans q. s. d'eau distillée pour faire 1000 cc., puis nous prenons encore 10 cc. de cette solution et étendons à 1000 cc. avec de l'eau distillée: cette deuxième solution est donc telle que 1 cc. = 0 milligr. 01 de  $AzO^3H$ . Nous prenons alors dans 6 capsules en porcelaine successivement 1, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 cc. de cette solution; nous évaporons au bain de sable, puis nous traitons les résidus qui contiennent respectivement 1 centième de milligr., 1, 2, 4, 6, 8 dixièmes de milligr., et enfin 1 milligr. d'acide azotique; par le réactif sulphophénique et l'ammoniaque, nous conservons les solutions dans les tubes de l'appareil (fig. 5) et comparons aux solutions obtenues sur les résidus des eaux analysées, en opérant sous un même volume de solution.

Le résultat multiplié par 100 (puisque nous opérons sur 10 cc. d'eau) nous donne, exprimé en acide azotique, la dose de nitrate obtenu dans un litre d'eau. Ex. : L'eau de Limoges nous a donné 0 milligr. 01; elle contient donc par litre 1 milligramme d'acide nitrique; celle de la source d'Aigoulène nous a donné 0 milligr. 6; elle contient donc 60 milligr. d'acide azotique par litre.

Les 50 analyses effectuées nous ont donné des chiffres variant de 0 milligr. à 120 milligr. par litre.

#### 15. — Recherche et dosage de l'ammoniaque. —

*Ammoniaque libre* désigne l'ammoniaque existant à l'état libre et à l'état de sels ammoniacaux dans l'eau.

*Ammoniaque albuminoïde* ou *ammoniaque amidée* (Duciaux) désigne l'ammoniaque produite par la décomposition

de certaines matières azotées qui sont presque toutes des amides prouvant l'intervention de la vie microbienne. L'ammoniaque ne doit exister dans les eaux potables qu'en proportion infinitésimale, on la recherche à l'aide du réactif de Nessler : On prépare deux solutions qui, séparées, sont inaltérables et dont le mélange à volumes égaux constitue le réactif de Nessler :

SOLUTION A

Iodure de potassium.....	20 gr.
Iodure mercurique ou bi-iodure HgI <sup>2</sup> .....	20 gr.
Eau distillée, q. s. pour.....	250 cc.

SOLUTION B

Soude caustique à l'alcool.....	50 gr.
Eau distillée q. s. pour.....	250 cc.

Le réactif de Nessler donne en présence de traces d'ammoniaque, une coloration jaune plus ou moins intense, et si la proportion d'ammoniaque augmente, un précipité jaune rougeâtre d'iodure de dimercurammonium.

1<sup>o</sup> Pour rechercher l'ammoniaque dans l'eau on prend 100 cc. d'eau, on additionne de 2 cc. de réactif Nessler, et il se produira une coloration jaune plus ou moins intense si l'eau renferme de l'ammoniaque.

Toute eau renfermant ainsi des doses d'ammoniaque décelables directement peut être considérée comme souillée.

Il faut en général distiller et recueillir les premières parties du distillat pour trouver les traces d'ammoniaque.

2<sup>o</sup> Pour le dosage de l'ammoniaque : libre et albuminoïde : on utilise le procédé Wanklyn et Chapman : on introduit dans un ballon de 1 litre relié à un réfrigérant (par exemple : l'appareil Aubin, fig. 7) 500 cc. d'eau additionnée d'un peu de carbonate de soude pur pour alcaliniser, et déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons, on distille 50 cc. que l'on reçoit dans un flacon que l'on conserve pour le dosage de l'ammoniaque libre, et qui, d'après les expériences de Wanklyn contient les 3/4 de l'ammo-

niaque libre total. On continue à chauffer jusqu'à distillation de 150 autres cc. que l'on rejette. On laisse refroidir, puis on ajoute aux 300 cc. restant dans le ballon, 50 cc. d'une solution (composée de 8 gr. de permanganate de potasse, 200 gr. de soude et q. s. d'eau distillée pour 1 litre, et que l'on fait bouillir pendant un quart d'heure avant d'en faire usage pour détruire la matière organique qu'elle pourrait contenir). On chauffe le nouveau mélange et on en distille 150 cc. ou mieux jusqu'à ce que le distillat ne renferme plus d'ammoniaque, c'est-à-dire ne colore plus le réactif de Nessler. Le produit de la distillation contient alors l'ammoniaque résultant de l'azote albuminoïde de l'eau.

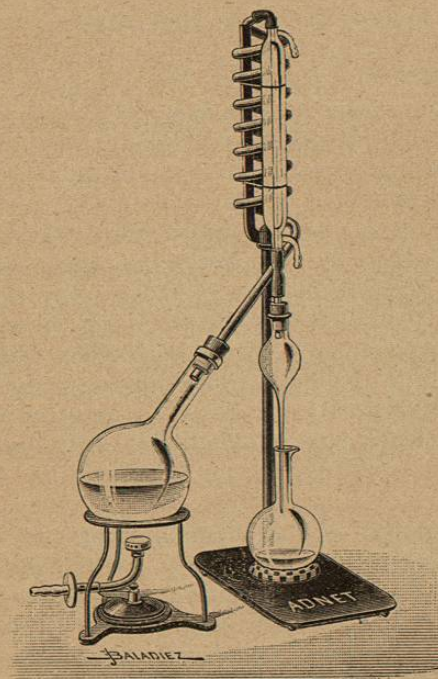


Fig. 7. -- Appareil Aubin

Pour doser maintenant l'ammoniaque dans les solutions obtenues, nous opérerons par colorimétrie à l'aide du réactif de Nessler et en comparant les teintes avec des teintes semblables obtenues avec des solutions ammoniacales titrées.

Nous utiliserons par exemple l'appareil fig. 5, nous mettrons dans les éprouvettes 50 cc. de nos solutions à titrer avec 2 cc. de réactif de Nessler, et pour comparer avec des teintes identiques nous prendrons dans une éprouvette témoin, un peu d'eau distillée, 2 cc. de réactif de Nessler, et ajouterons une solution titrée à 0 millig. 01 d'ammoniaque par cc. et en quantité suffisante pour que la teinte de l'éprouvette remplie d'eau distillée soit identique à la teinte obtenue avec la solution à doser.

C'est ce procédé que nous avons employé pour nos analyses : comme liqueur type titrée à 1 centième de milligramme d'ammoniaque par cc. Nous avons pris 3 gr. 15 de Az H<sup>4</sup>Cl pur, avons dissous dans 1000 cc. d'eau distillée, exempte d'ammoniaque par redistillation de l'eau distillée sur du permanganate de potasse et du sulfate d'alumine et de potasse, puis nous avons encore étendu 10 cc. de cette solution à 1000 cc. avec de l'eau distillée. Il est très important de s'assurer que l'eau distillée ne donne aucune coloration par le réactif de Nessler. Nous avons constaté que plusieurs échantillons d'eau distillée contiennent des traces d'ammoniaque et que le réactif de Nessler obtenu, comme nous venons de l'indiquer, est environ 10 fois plus sensible que le réactif préparé avec le bichlorure de mercure.

Il est évident que si la quantité d'Az H<sup>3</sup> était suffisante pour donner un précipité, on étendrait les solutions à doser.

3<sup>o</sup> MM. Mauget et Marion ont fait remarquer que l'*amidol* ou *diamidophénol*, donne avec des traces d'ammoniaque une coloration jaune beaucoup plus intense que celle obtenue avec le réactif de Nessler, cette coloration est nettement visible dans une solution diluée au 1/1.000.000<sup>e</sup> et peut être utilisée pour un dosage colorimétrique de quantités très faibles.

4<sup>o</sup> D'après Wauklyn une eau renfermant 0 mg. 1 d'azote albuminoïde au litre est suspecte, et 0 mg. 15, dangereuse, Mason admet 0 mg. 079 pour les eaux franchement potables et au-dessus de 0 mg. 459, il considère les eaux comme impures et contaminées. Mallet donne comme teneur moyenne 0 mgr. 152 pour les eaux potables. Leeds, pour les rivières américaines admet la quantité de 0 mg. 1 à 0 mgr. 28 sans qu'elles perdent leurs qualités de potabilité.

Causse, en comparant avec les caractères tirés du violet sulfureux, admet 0 mg. 08 comme limite tolérable pour les eaux potables.

**16. — Dosage des gaz dissous dans l'eau. —**

L'eau potable doit contenir de 20 à 50 cc. de gaz dissous par litre, qui doivent comprendre p. 100 en moyenne ;

10 parties de gaz acide carbonique ;

30 parties d'oxygène ;

60 parties d'azote mélangé d'argon.

L'oxygène qui se trouve en dissolution dans l'eau provient de sources différentes : 1<sup>o</sup> de l'air, car on sait en effet qu'un litre d'eau à 0<sup>o</sup> et à la pression de 760 mm. dissout 12 mg. 36 d'O ; 2<sup>o</sup> des plantes qui y vivent, principalement des algues. Ces plantes, en décomposant l'acide carbonique, mettent en liberté une certaine quantité d'O qui se dissout dans l'eau.

D'un autre côté, la quantité de gaz qui se trouve dans l'eau peut diminuer sous l'influence de la décomposition des matières organiques existant dans ce liquide.

La présence de l'O en plus ou moins grande abondance dans une eau peut fournir d'utiles renseignements, non seulement sur la quantité de matières organiques que cette eau tient en dissolution ou en suspension, mais aussi sur le degré d'intensité des fermentations qui s'y produisent. En général, on ne dose que l'oxygène, et ce dosage doit être effectué aussitôt après la prise d'échantillon par les procédés suivants :

1<sup>o</sup> *Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau par le permanganate de potasse.* — Ce dosage est basé sur la propriété

que possède le sulfate double de fer et d'ammoniaque ou sel de Mohr, d'être oxydé par l'oxygène dissous dans l'eau et cette oxydation qui est très lente en solution acide, s'opère très vite et énergiquement en solution alcaline.

Manuel opératoire : Prendre un flacon bouché à l'émeri, y faire passer un courant de CO<sup>2</sup> pour chasser l'air qui oxyderait, y verser 250 cc. de l'eau à analyser, 20 cc. de la solution décime de sel de Mohr (1), et 3 cc. de solution concentrée de potasse. Agiter fortement le mélange et laisser reposer pendant une demi-heure. Ajouter alors un excès (10 cc.) d'acide sulfurique pur qui dissout le précipité produit, et doser l'excès de sel ferreux non oxydé en versant goutte à goutte la solution décime de permanganate de potasse jusqu'à coloration rose. Soit 15 cc. nécessaires, nous dirons ces 15 cc. oxydent un même volume de solution décime ferreuse, par conséquent il restait 15 cc. de sel de Mohr non oxydé, donc 20 - 15 = 5 cc. seulement ont été oxydés par l'oxygène dissous dans l'eau en expérience. Or notre solution décime de permanganate dégage 1/10 d'équivalent, soit 0,8 d'O, 1 cc. en dégage 0,8/1000 = 0,0008, et 5 cc. en dégagent 5 × 0,0008 = 0 gr. 004 d'O, donc la dose d'O contenu dans l'eau et qui a oxydé le sel ferreux est de 0 gr. 004.

2° Procédé Albert Lévy. — Pour doser l'O dissous dans l'eau, M. Albert Lévy s'est servi d'une pipette à double robinet dont on détermine le volume exact (fig. 8). On la remplit de l'eau à analyser en la plongeant dans ce liquide les robinets ouverts. Lorsqu'elle est pleine, on ferme les robinets et on la place verticalement dans une pince, la partie inférieure plongeant dans une petite capsule en porcelaine contenant 2 cc. d'acide sulfurique.

Dans l'entonnoir qui surmonte l'instrument, on verse 2 cc. de potasse au 1/4 et on ouvre avec précaution les robinets de façon à laisser pénétrer dans la pipette la solution potassique tout en évitant toute rentrée d'air. On referme les robinets, en essuie l'entonnoir, et on y verse 3 cc. d'une

(1) Pour la préparation de cette solution, consulter notre traité d'analyse chimique quantitative. — Maloine, éditeur, Paris.



Fig. 8.  
Pipette de M.  
Albert Lévy

dissolution de sulfate de fer ammoniacal titrée que comme précédemment on fait passer dans la pipette en ouvrant les robinets. La réaction se produit, les oxydes de fer tombent au fond du liquide et tout l'O de l'eau a disparu, après 1/4 d'heure environ; on verse alors dans l'entonnoir 2 cc. d'acide sulfurique pur, on ouvre le robinet supérieur en laissant celui inférieur fermé; l'acide plus lourd pénètre dans la pipette et dissout les deux oxydes de fer. Lorsque la liqueur est devenue incolore, nous versons le contenu de la pipette dans un ballon, nous y ajoutons le contenu de la capsule de porcelaine (2 cc. acide sulfurique et les produits écoulés pour faire place à la potasse et à la solution ferro-ammonique) que nous versons par la pipette pour la laver en même temps, puis nous soumettons le liquide à l'action du permanganate de potasse N/10 jusqu'à coloration rose faible.

Soit Q cc. de permanganate nécessaires. Pour le calcul, il faut déduire ce chiffre Q du nombre de cc. de permanganate qui auraient été nécessaires pour ramener la coloration rose, si l'O dissous dans l'eau, n'avait pas oxydé le sel ferreux, pour connaître ce nombre Q', nous avons pris 100 cc. d'eau à analyser, avons additionné de 2 cc. d'acide sulfurique pur, de 2 cc. de potasse à 1/4 (dans ces conditions, l'O dissous en solution acide, ne peut oxyder le sel ferreux), de 3 cc. de solution N/10 de sulfate de fer ammoniacal, et avons ajouté le permanganate de potasse N/10, jusqu'à coloration rose, soit Q'cc. Puis la différence (Q' - Q), multipliée par 0 gr. 0008 (comme ci-dessus), donne le poids d'O contenu dans 100 cc. de l'eau (la pipette Lévy, que nous avons, contenant 105 cc. exactement, soit 100 cc. d'eau après addition des réactifs.) En divisant le poids obtenu par 1 milligr. 43, poids d'1 cc. d'O

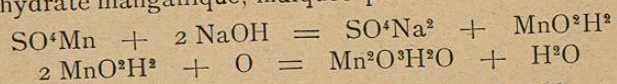
à 0° et 760<sup>mm</sup>, nous avons le volume d'O, pour 100 cc. d'eau en expérience.

Les analyses effectuées nous ont donné des chiffres variant de 5 à 9 cc.

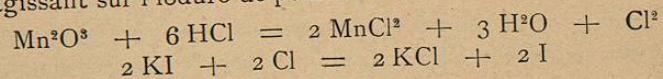
Nous avons exprimé l'O en volume, pour mieux permettre d'établir la comparaison avec le dosage de l'O en volume, avec les gaz totaux.

3° *Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau par le procédé Zetsche (1).* — Ce procédé nécessite des flacons jaugés de 250 à 300 cc.; une solution saturée de sulfate de manganèse; une solution alcaline d'iodure de potassium, à 48 gr. de soude caustique et 15 gr. d'iodure par cc.; une solution d'hyposulfite de soude centinormale (2 gr. 48 par litre).

Il repose sur l'absorption instantanée de l'O dissous, en milieu alcalin, par l'hydrate manganéux qui se transforme en hydrate manganique, indiquée par Winkler.



l'HCl agissant ensuite sur Mn<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dégage du chlore qui lui-même libère une quantité d'iode proportionnelle en agissant sur l'iodure de potassium :



M. Zetsche place dans le flacon quelques perles de verre dont le volume est connu et qui favorisent le mélange, il prend le flacon de 250 cc. par ex. qu'il remplit complètement de l'eau à analyser, puis à l'aide d'une pipette, il introduit 1 cc. de sulfate de manganèse en plongeant la pipette jusqu'au fond du flacon, puis de la même façon 2 cc. de solution d'iodure de potassium alcaline, il bouche vivement et agite, grâce aux perles le mélange s'opère très bien; quand le précipité d'hydrate de manganèse s'est déposé, il débouche le flacon et introduit très vite 5 cc. d'HCl pur, il bouche et agite de nouveau, le précipité se dissout et il suffit ensuite de verser le mélange dans un vase à précipité

(1) Zetsche (Leits f. Untersuchung der Nahrungs und Gernsunsteil, septembre 1899, p. 696), d'après Annales de chimie analytique, mars 1900.

et de titrer l'iode libéré par la solution centinormale d'hyposulfite de soude avec l'empois d'amidon comme indicateur, ajouté quand la liqueur est déjà partiellement décolorée.

Pour l'évaluation : les formules nous montrent que 1 molécule ou 2 équivalents = 2 × 8 d'O sont nécessaires pour oxyder 2 molécules MnO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et former une molécule Mn<sup>2</sup>O<sup>3</sup> qui, elle-même, donne 2 mol. Cl libérant 2 mol. d'I; donc, les solutions centinormales d'iode et d'hyposulfite s'équivalent, sont aussi équivalentes à des solutions centinormales d'O; par conséquent, 1 cc. de ces sol. équivaut à 0 gr. 00008 d'O.

Si donc il nous faut *n* cc. de solution centinormale d'hyposulfite pour titrer l'iode libéré, la quantité d'O sera *n* × 0 gr. 00008 dans un volume d'eau qui est de 250 cc. moins le volume des perles de verre que l'on évalue en les plaçant dans une éprouvette graduée contenant de l'eau, et mesurant le volume d'eau qu'elles déplacent, soit *v*, et aussi moins 3 cc. représentant le volume de 1 cc. de solution de sulfate de manganèse et 2 cc. d'iodure, soit donc 250 cc. — *v* cc. — 3 cc. = *V*cc.; par conséquent, la dose d'O par litre d'eau sera :

$$\frac{n \times 0.00008 \times 1.000}{V} = \frac{n \times 0.08}{V}$$

On ne doit pas tenir compte du volume des 5 cc. d'HCl introduits qui agissent sur le précipité formé et déplacent de l'eau déjà privée de son oxygène. Nous avons employé dans nos analyses ce procédé, qui nous a donné de très bons résultats, en concordance avec le procédé Lévy; nous pensons que le dosage est aussi facile en supprimant l'empois d'amidon comme indicateur, la fin de la décoloration du liquide jaune étant nettement perceptible.

**Extraction des gaz par l'ébullition.** — On remplit complètement de l'eau à analyser un matras de 1 à 2 litres (fig. 9) et son tube de dégagement qui aboutit à une éprouvette graduée remplie de mercure ou d'eau, sur la cuve à eau. On évalue exactement le volume de l'eau en expérience, en le versant au préalable dans une éprouvette graduée. Le matras et le tube de dégagement étant rem-

plis sans aucune trace d'air interposé, on chauffe doucement jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant quelques minutes. Les gaz se dégagent sous l'éprouvette graduée ainsi que la vapeur d'eau et lorsque leur volume n'augmente plus, on débouche le ballon pour éviter l'absorption, on éteint le feu — on attend que les gaz et l'éprouvette les contenant aient repris la température ambiante.

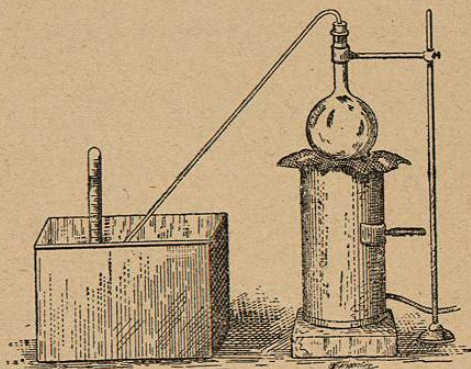


Fig. 9.

*Analyse des gaz.* — On mesure exactement leur volume dans l'éprouvette graduée en égalisant les niveaux (d'eau ou de mercure) sur la cuve, à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette graduée, soit  $V'$  ce volume lu, on lui fait subir la correction de température, de pression et de la tension de la vapeur d'eau en appliquant la formule connue :

$$V = \frac{V' (H - f)}{(1 + \Delta t) 760}$$

dans laquelle  $V$  représente le volume réel à  $0^\circ$ ,  $V'$  le volume lu,  $H$  la pression atmosphérique dans le laboratoire,  $f$  la force élastique maxima de la vapeur d'eau à la température du laboratoire,  $t$  la température,  $\Delta$  la constante  $\approx 0,003665$ .

On ramène facilement la proportion au litre, soit en

effet  $K$  le vol. en cc. de l'eau mise en expérience qui a fourni  $V$  cc. de gaz, 1 litre d'eau aurait donné :

$$\frac{V \times 1.000}{K} = X$$

On introduit alors dans l'éprouvette graduée un petit morceau de potasse, on agite pour absorber complètement  $\text{CO}_2$ , on lit alors le volume restant, après avoir fait coïncider les niveaux du liquide (mercure ou eau) à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette graduée. La différence entre  $V'$  volume primitif et  $V_1$  le volume lu après absorption du  $\text{CO}_2$ , donne le volume de  $\text{CO}_2$  auquel on fait subir les corrections indiquées pour  $V'$ .

Puis on introduit dans l'éprouvette qui ne contient plus que l'O et l'Az atmosphérique, une boulette d'acide pyrogallique enveloppée dans une feuille de papier à cigarettes et comprimée dans les doigts pour chasser l'air ; ce procédé est bien plus pratique que l'introduction d'une solution concentrée à l'aide d'une pipette courbe, puis un petit morceau de potasse, on agite, l'O est absorbé, et comme tout à l'heure la diminution du volume gazeux correspond à l'O. Le volume résiduel est l'azote mêlé d'argon et de traces de nouveaux gaz découverts dans l'azote résiduel de l'air.

On peut facilement traduire ces volumes en poids correspondants sachant que :

1 cc. d'oxygène pèse.	1 milligr. 430 à $0^\circ$ et 760 mm.
1 cc. d'azote pèse....	1 — 256 —
1 cc. $\text{CO}_2$ pèse.....	1 — 977 —

et on ramène au litre pour les divers gaz en appliquant la même formule que pour les gaz totaux  $X = \frac{V \times 1.000}{K}$

**Dosage de l'acide carbonique total, de l'oxygène et de l'azote.** — M. Albert Lévy, à Montsouris, fait le vide dans un ballon tubulé, dont le col très long est refroidi par un mélange réfrigérant et dans lequel il a introduit au préalable un peu d'eau distillée additionnée d'acide sulfurique pur (qui dégagera  $\text{CO}_2$  des carbonates), le ballon