



HAL
open science

DÉTERMINATION DU CO₂ LIBRE DES EAUX COURANTES EN PRATIQUE ÉCOLOGIQUE PAR UNE MÉTHODE MIXTE DE MESURE, ACIDIMÉTRIQUE ET GRAPHIQUE

Pierre Alause

► **To cite this version:**

Pierre Alause. DÉTERMINATION DU CO₂ LIBRE DES EAUX COURANTES EN PRATIQUE ÉCOLOGIQUE PAR UNE MÉTHODE MIXTE DE MESURE, ACIDIMÉTRIQUE ET GRAPHIQUE. Vie et Milieu , 1964, pp.429-450. hal-02938678

HAL Id: hal-02938678

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02938678v1>

Submitted on 15 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**DÉTERMINATION DU CO₂ LIBRE
DES EAUX COURANTES
EN PRATIQUE ÉCOLOGIQUE
PAR UNE MÉTHODE MIXTE DE MESURE,
ACIDIMÉTRIQUE ET GRAPHIQUE**

par Pierre ALAUSE

CRITIQUE DE L'ACIDIMÉTRIE CLASSIQUE

Poursuivant un travail d'écologie animale, nous avons utilisé pendant deux ans, pour la détermination du CO₂ libre dissous dans les eaux de rivières, la méthode aujourd'hui classique de titration par acidimétrie en retour, selon la technique décrite *in* RODIER (1959) ou AFNOR (1953 - T. 90-011).

Nous en avons ainsi apprécié les avantages, tout en relevant dans son application à notre pratique écologique, les divers inconvénients suivants :

1) *L'imprécision dans les eaux de dureté élevée* : les eaux habituellement étudiées par nous avaient un titre alcalimétrique complet (T.A.C., grossièrement identifiable au taux des bicarbonates alcalinoterreux) de l'ordre de 3 à 6 me/l. Lors du dosage acidimétrique du CO₂, ces taux élevés en substances-tampons rendaient imprécis le virage de la Phénolphtaléine de rose à incolore, et ceci au contraire du même virage dans l'eau distillée additionnée de soude tartrée (1).

(1) Sans même parler de la correction nécessaire lorsque la dureté est élevée (AFNOR 90-011, 6).

Cette imprécision, supérieure à 0,05 me/l, nous parut excessive en regard des faibles teneurs en CO_2 libre habituellement trouvées dans les eaux courantes : moins de 0,50 me/l.

2) *Les manipulations indispensables aggravent encore l'imprécision* : un simple transvasement est l'occasion pour le CO_2 de diffuser à l'atmosphère. Quant à pratiquer sur le terrain même l'addition de soude tartrée, le bénéfice en est illusoire en regard des inconvénients de toute sorte qui en découlent.

3) *La longue durée des opérations de dosage* : celui-ci effectué trois fois sur chaque prélèvement pour réduire l'imprécision. Or la teneur en CO_2 des eaux est particulièrement variable dans l'espace et dans le temps; son étude suppose de multiples prélèvements échelonnés.

4) *La nécessité d'un prélèvement important*, 600 ml pour le seul CO_2 , à cause de ces titrages répétés. Or la chose est difficile sinon impossible dans certains cas : source réduite à un suintement, eau interstitielle du sol, etc.

5) *La méthode est inapplicable à des eaux souillées de matières organiques*. Eventualité pourtant fréquente en écologie, ainsi des eaux hyporrhéiques extraites du sol immergé. Dans ce cas, non seulement la quantité est souvent limitée, la filtration serait longue sinon responsable de pertes en CO_2 , mais encore la présence de produits ammoniacaux peut fausser le virage de la Phénolphtaléine (AFNOR, 90. 011, 6).

6) *La titration n'est pas rigoureusement spécifique*. Dans le cas qui précède, divers acides organiques, produits de l'activité microbienne, sont dosés conjointement. Dans les eaux issues par exemple de terrains schisteux, marneux ou limoneux, la silice peut exister à un taux non négligeable et sans doute influencer le dosage (AFNOR, 90-011, 6).

Pour remédier à ces divers inconvénients, qui n'ont d'importance que si les échantillons sont nombreux, les teneurs en CO_2 faibles, la précision souhaitée grande, etc., nous avons été conduit à modifier la méthode de dosage initialement pratiquée. Au prix d'une complication technique minime qui va être exposée ici, nous croyons avoir obtenu une amélioration notable.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE MIXTE PROPOSÉE

— Si l'on brasse, simultanément et pendant une durée suffisante, un air enrichi en CO_2 avec trois échantillons d'eau différents : l'un *distillé*, l'autre d'une *solution bicarbonatée calcique* arbitrairement choisie comme *étalon*, le troisième d'une *eau naturelle* quelconque, on aboutit en fin d'opération au double équilibre suivant :

... *les températures* sont les mêmes dans les trois échantillons, et sensiblement identiques à celle du laboratoire.

... *les pressions partielles du CO_2* se trouvent également identiques dans le mélange gazeux final et les trois liquides. Même température et même pression partielle déterminent dans ces derniers une *même teneur en CO_2 libre dissous* (1).

— Le dosage de celui-ci par acidimétrie en retour sera alors effectué, directement sans aucune manipulation, sur l'échantillon d'eau distillée, qui permet la plus grande précision vu l'absence de substances-tampons.

Le pH correspondant à cette teneur (pour la température du laboratoire) (2) ne pourra par contre être mesuré électrométriquement avec précision, que dans les échantillons « eau étalon » et « eau naturelle » où les sels dissous stabilisent l'aiguille du pH-mètre.

— Toujours à la même température, plusieurs brassages successifs avec des mélanges gazeux de plus en plus riches en CO_2 , permettent d'établir pour ces deux derniers échantillons, leurs courbes représentatives de la fonction $\log [\text{CO}_2] = f(\text{pH})$.

On constate que les points représentatifs des divers brassages s'inscrivent sur des *droites, parallèles* entre elles (fig. 1). En effet, à même teneur en CO_2 libre et pour une température donnée, le *décalage de pH* entre la solution étalon E et une quelconque eau naturelle N découle seulement de leurs salinités respectives, différentes du double point de vue de la quantité et de la qualité des ions en solution : teneurs en bicarbonates calcomagnésiens, silice et autres acides faibles, etc.

$$\text{dpH}_N = \text{pH}_N - \text{pH}_E = \text{constante.}$$

(1) Les sels neutres dissous abaissent la solubilité du CO_2 , mais pour des faibles concentrations, habituelles dans les eaux douces de pays tempérés, on peut considérer cette influence comme négligeable. (LOOMIS, 1958, p. 1867).

(2) Le facteur « température » intervient dans l'hydratation et l'ionisation du CO_2 dissous : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, d'où la nécessité d'effectuer toutes les mesures de pH à la même température. (Annexe I).

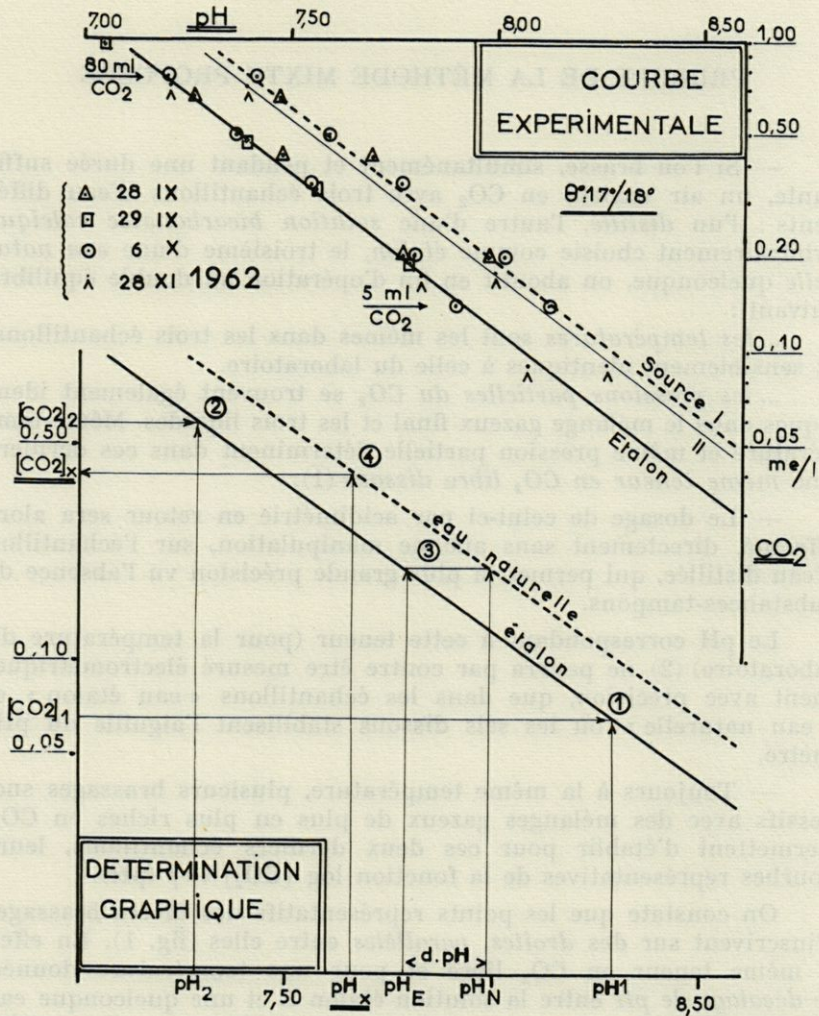


Fig. 1. — En haut : *Courbe expérimentale* $\log [CO_2] = f(pH) - [CO_2]$ exprimée en milliéquivalents d'acidité carbonique par litre, 1 me = 22 mg CO₂. Etalon : T.A.C. = 2,93 me/l. Source I (bicarbonatée calco-magnésienne) : T.A.C. = 4,55 me/l en septembre et octobre (dpH = +0,22 ± 0,01). Source II : la même après les abondantes pluies d'automne (28.XI), baisse du T.A.C. = 4,45 et du d.pH = +0,18. Homogénéisations de 1 à 2 h, avec des volumes de CO₂ (pression et température ambiante) variant de 0 à 100 ml.

En bas : *Détermination graphique de [CO₂]* : (1-2) Homogénéisations pour construire la droite étalon - (3) Homo. pour mesure du d.pH, et tracé de la courbe de l'eau étudiée - (4) mesure des pH des échantillons et détermination de [CO₂].

— Une méthode de détermination du CO_2 dissous dans les eaux naturelles, basée sur ces données (1), comportera les trois étapes suivantes :

a) Construction sur papier semi-logarithmique de la droite représentative $\log [\text{CO}_2] = f(\text{pH})$ pour la solution Etalon à la température du laboratoire :

Deux brassages, suivis d'acidimétrie en retour et électrométrie, sont nécessaires et suffisants pour obtenir deux points de cette droite étalon et la tracer.

b) Construction, parallèlement à la droite étalon, des droites représentatives des différentes *eaux naturelles, singulières par leur salinité*.

Un brassage conjointement avec la solution Etalon, suffit pour la détermination du « dpH » de chacune, nécessaire à ce tracé.

c) Détermination graphique du taux de CO_2 dans les divers prélèvements :

La mesure électrométrique du pH dans ceux-ci, portés à la température du Laboratoire, permet ensuite cette déduction simple.

Clef de voûte de la méthode, l'homogénéisation gaz-liquide nécessite un appareillage spécial qui va être décrit maintenant, en même temps que seront précisés quelques points techniques particuliers.

TECHNOLOGIE : APPAREILLAGE ET RÉACTIFS

1) Appareil mélangeur gaz-liquide (fig. 2)

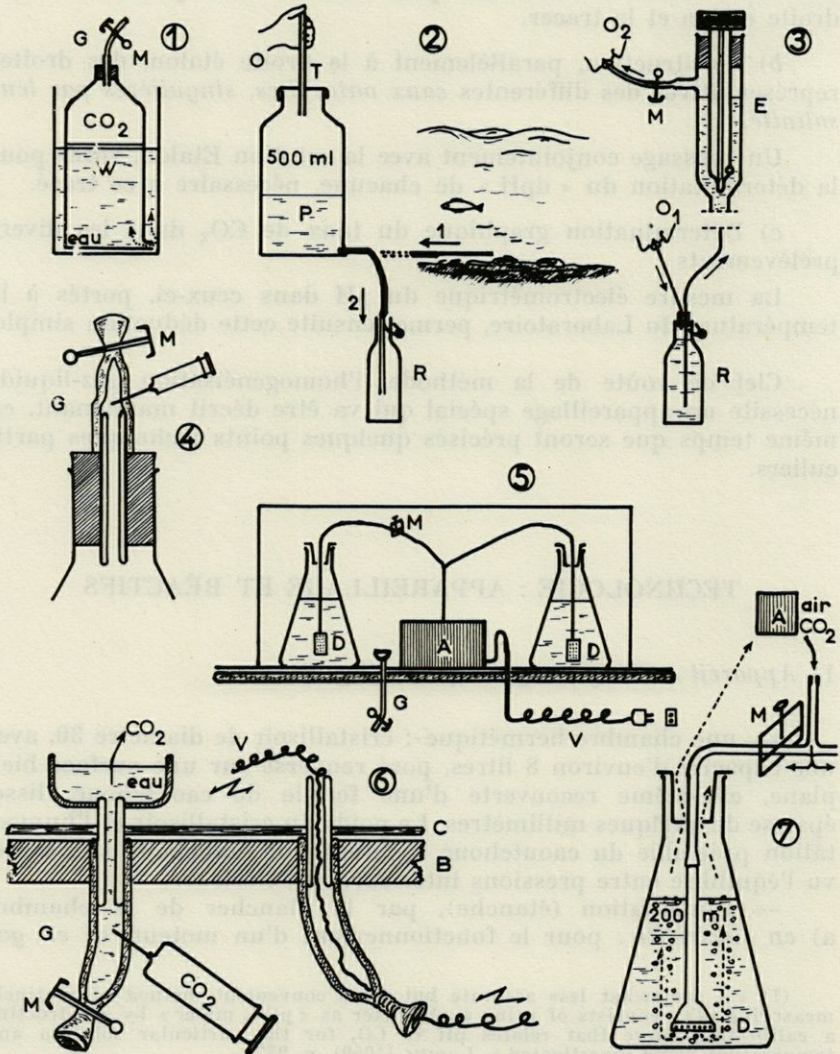
— une chambre hermétique : cristalliseur de diamètre 30, avec une capacité d'environ 8 litres, posé renversé sur une surface bien plane, elle-même recouverte d'une feuille de caoutchouc, lisse, épaisse de quelques millimètres. Le poids du cristalliseur et l'humectation préalable du caoutchouc assurent une étanchéité suffisante, vu l'équilibre entre pressions intérieure et extérieure.

— alimentation (étanche), par le plancher de la chambre
a) *en électricité* : pour le fonctionnement d'un moteur, b) *en gaz*

(1) « A somewhat less accurate but more convenient method of routinely measuring pCO_2 consists of using a pH meter as « pCO_2 meter » by constructing a calibration curve that relates pH to CO_2 for the particular solution and temperature being investigated ». Loomis (1959), p. 277.

carbonique : pour enrichir en ce gaz l'air contenu sous la cloche. Le CO_2 apporté par une seringue médicale est introduit par injection dans un court tube de caoutchouc rempli d'eau, à l'extrémité aveuglée, appendu au plancher de la chambre. L'eau conditionne à la fois l'étanchéité et la pénétration du CO_2 , plus lourd que l'air, dans la chambre.

— à l'intérieur, une micropompe électrique à circulation de



gaz (1), fonctionnant par vibration d'un cylindre souple muni de soupapes. Commandée de l'extérieur, elle aspire l'air carbonique de la chambre et le pulse dans 4 ou 6 Erlenmeyers (200 ml) contenant divers échantillons d'eau, par une tubulure souple, ramifiée, aux extrémités aveuglées par une lame de verre fritté ou mieux un diffuseur d'aquarium. Des pinces de Mohr à vis assurent une distribution équitable du courant gazeux entre les différentes branches, ce qui s'objective par un barbotage comparable dans les Erlenmeyers. Des bouchons en polythène, *non jointifs*, évitent les projections et pertes de liquide que pourrait entraîner le barbotage. (450).

Le circuit fermé décrit vise à réaliser, après un temps, fonction de la puissance de l'aérateur et de la masse liquide, une *homogénéisation* des températures et des pressions partielles des gaz dans les deux phases, liquide et gazeuse.

L'étalonnage de l'appareil consiste à déterminer le *temps nécessaire et suffisant* pour obtenir ce résultat. On utilise deux eaux : l'une riche en CO_2 (eau de source), l'autre pauvre (la même, longuement aérée par un aérateur d'aquarium). Des échantillons de ces deux eaux sont homogénéisés pendant des temps croissant de 10 en 10 minutes avec un air enrichi de CO_2 . Chaque fois le pH est mesuré sur les échantillons sortants, et de nouveaux échantillons mis en place, en même temps qu'un nouveau mélange gazeux comportant le même volume de CO_2 surajouté. L'égalisation des pH dans les deux types d'échantillon, et la permanence de la valeur trouvée, malgré l'allongement de la durée d'homogénéisation, tra-

(1) Aérateur d'aquarium, genre « Belbul ».

Fig. 2. — 1. *Conserve à CO_2* : flacon de Wolf (w), placé dans une conserve. L'eau, surmontée d'huile de paraffine à l'intérieur de w, assure l'équilibre avec la pression atmosphérique. Un tube de caoutchouc (G) fermé par une pince de Mohr (M), sert au remplissage et au prélèvement (par ponction) du CO_2 . 2. *Flacon à prélèvement* (P), rempli (1) et vidé (2) dans le flacon de récolte (R). L'opérateur (O) commande la manœuvre en ouvrant ou fermant le tube rigide (T), qui sert en même temps à maintenir le flacon au contact du fond de l'eau. 3. *Chambre à électrométrie* remplie par pulsion (01) ou aspiration buccale (02) effectuée par l'opérateur. La fermeture de la pince de Mohr (M) maintient le liquide dans la chambre de mesure, centrée par la double électrode concentrique (E). 4. *Tube à introduction ou prélèvement de CO_2* (détail). 5. *Homogénéisateur* : l'aérateur (A), complété par les diffuseurs (D) assure le barbotage en circuit fermé de la phase gazeuse dans la phase liquide, jusqu'à équilibration des pressions partielles des gaz dissous. 6. *Alimentation de l'Homogénéisateur* (détail) : adduction étanche de CO_2 (G) et de courant électrique (V) pour l'aérateur. Plancher de contreplaqué épais (B) doublé d'une feuille de caoutchouc (C). 7. *Barbotage* (détail) : la pince de Mohr à vis (M) répartit équitablement le courant d'air carbonique - diffuseur (D) : d'aquarium, en aggloméré, ou petit entonnoir aveuglé par une lame de verre fritté. Bouchon plastique non jointif, pour arrêter les projections de liquide tout en restant perméable au courant gazeux.

duisent l'achèvement de celle-ci du point de vue de la teneur en CO_2 .

Ce « temps minimum d'homogénéisation » est augmenté d'une marge de sécurité suffisante pour n'avoir pas à tenir compte d'éventuelles variations de température, de tension électrique, etc., susceptibles de l'influencer. Par exemple pour notre montage (1), le temps minimum trouvé, de 30 à 40 minutes, fut standardisé à 60 minutes.

2) Gaz carbonique pour alimentation du mélangeur

Quelle que soit l'origine du gaz carbonique (CO_2 liquide en bouteille, attaque d'un carbonate par un acide fort...) il est utile d'en avoir toujours une certaine quantité immédiatement disponible, à la température et à la pression atmosphérique ambiante.

Nous avons utilisé pour cela le montage figuré sur la planche : une bouteille de Wolf placée à l'intérieur d'un récipient de même hauteur réalise une sorte de gazomètre. L'eau en passant librement par l'orifice inférieur de la bouteille assure l'étanchéité et permet également d'agir sur la pression du gaz contenu. L'huile de paraffine interposée entre l'eau et le CO_2 évite la dissolution de ce dernier.

Le remplissage en CO_2 se fait en trois temps : 1) la bouteille est totalement remplie d'eau par aspiration buccale — 2) l'eau du récipient est vidée — 3) le tuyau de caoutchouc est directement branché, par exemple, sur la tétine débitrice d'une bouteille de CO_2 liquide munie de son détendeur. Emplir de gaz jusqu'à coïncidence des niveaux d'eau intérieur et extérieur; son maintien par addition d'eau au fur et à mesure de l'utilisation du CO_2 équilibre la pression de ce gaz avec l'atmosphère; quant à la température, elle s'équilibre d'elle-même.

Le prélèvement du CO_2 s'effectue par ponction du tube de caoutchouc avec une aiguille courte et fine à biseau court, montée sur une seringue de 20 ml, au piston graissé à la vaseline siliconée.

Il importe peu en définitive que l'appareillage aussi bien que le transport à la seringue du CO_2 soient rudimentaires et ne permettent pas une précision rigoureuse. Seuls compteront en effet les teneurs en CO_2 dosées dans les échantillons d'eau et non les volumes approximatifs apportés au mélangeur.

(1) Débit de la pompe : environ 30 litres d'air/heure.

3) Solution étalon bicarbonatée calcique

Principe : Nous avons vu qu'à température donnée une simple et unique homogénéisation, uniformisant les teneurs en CO_2 libre, permet de situer par leur pH, l'une par rapport à l'autre, deux eaux quelconques différant par leur salinité. En se référant, pour chaque eau naturelle successivement étudiée, à une même solution-étalon, il sera possible de simplifier les opérations visant à construire pour chacune la droite représentative de la fonction $\log [\text{CO}_2] = f(\text{pH})$.

Pour cette solution de référence en effet, seul un changement de température peut modifier la courbe représentative; mais en un cycle annuel on arrive à posséder une dizaine de ces courbes, correspondant à un degré près à toutes les températures possibles selon la saison dans un laboratoire donné. Dès lors les dosages acidimétriques pratiqués sont acquis une fois pour toutes; la méthode va se réduire au plan des manipulations à une simple homogénéisation en présence de l'étalon et à des mesures de pH.

Nous avons choisi cet étalon à base de *bicarbonate de calcium*, sous une concentration voisine des taux moyens d'alcalinité habituellement trouvés dans nature (3 me/l); cela à cause de la prévalence de ce sel dans les eaux étudiées par nous, de ses propriétés permettant une bonne stabilité de l'aiguille du pH-mètre en même temps qu'un pH voisin de celui des eaux naturelles pour une même teneur en CO_2 libre. Ce groupement des valeurs mesurées dans la même zone de l'échelle des pH assure, en effet, la précision maximale dans les mesures électrométriques (AFNOR : 90-008, p. 3).

Préparation : mettre dans un Erlenmeyer de 1 000 ml, 150 mg de CO_3Ca pulvérisé, soit 3 me de calcium; ajouter environ 500 ml d'eau distillée et fermer hermétiquement avec un bouchon de caoutchouc muni d'un dispositif permettant l'introduction de CO_2 (schéma 4). Injecter à la seringue environ 100 ml de CO_2 et agiter vigoureusement pendant 5 minutes. En 24 heures environ, entrecoupées de 2 ou 3 agitations, le CO_2 dissous s'est combiné au CO_3Ca pour former du bicarbonate soluble. La solution totalement clarifiée est complétée à 1 000 ml par de l'eau distillée et conservée dans un flacon bouché émeri à col vaseliné. Du CO_2 en excès est nécessaire à la stabilité de la solution, mais pas trop, ce qui pourrait gêner dans les opérations d'homogénéisation. Par des brassages en présence d'air ou de CO_2 , appauvrir ou enrichir la solution de telle sorte que le pH soit en fin de compte compris entre 7,50 et 7,80 (à 20°), et contrôler de temps à autre.

Cette solution carbonique de bicarbonate de calcium, titrant 3 me/l de Ca^{++} , peut resservir indéfiniment et ne doit donc pas être jetée après usage.

4) Acidimétrie : eau dépourvue de CO_2

Les 400 ml d'eau distillée nécessaires à deux titrations sont, la veille du dosage, portés à ébullition pour une durée de 5 à 10 mn, dans un Erlenmeyer de 1 000 ml fermé par un bouchon muni du dispositif représenté sur la fig. 2 (4), pince de Mohr ouverte. Cette dernière sera fermée en fin d'ébullition, juste avant l'extinction du chauffage, de telle sorte que se produira par refroidissement un vide poussé.

L'équilibre thermique avec le laboratoire se réalise au cours de la nuit, sans aucune agitation et sous un vide relatif, toutes conditions défavorables à une remise en solution du CO_2 atmosphérique.

C'est cette eau qui le lendemain sera titrée par acidimétrie et servira de référence dans le dosage en retour (AFNOR, 90-011, 6).

5) Electrométrie : dispositif pour mesure du pH

Le CO_2 libre des eaux se caractérise par sa propension fâcheuse à diffuser à l'atmosphère à l'occasion de la moindre agitation, du moindre transvasement; diffusion d'autant plus rapide en particulier que la *surface libre* du liquide est grande relativement à son *volume*.

Ces notions ont inspiré le dispositif figuré sur notre schéma. Travailler sous huile de paraffine, comme cela est pratiqué dans les mesures de pH sanguin, nous a paru en effet présenter plus d'inconvénients pratiques que d'avantages réels.

L'eau est déplacée à travers une fine tubulure du récipient de récolte dans une chambre de mesure, par pulsion ou aspiration buccale. La chambre elle-même, haute par rapport à son diamètre, ménage un intervalle de moins de 5 mm entre sa paroi et la double électrode concentrique centrale (1). Deux ou trois aller et retour du liquide, sans barbotage, suffisent à l'homogénéiser et à rincer l'électrode de la solution précédente — Entre deux mesures l'électrode baigne en permanence dans une eau de source, « agressive » du point de vue carbonique et de salinité du même ordre que les solutions étudiées —. La fermeture de la pince de Mohr empêche la retombée du liquide, mais on attendra une bonne minute avant

(1) Electrode TCBC et pHmètre TS4 - Tacussel.

d'établir le contact pour lecture de la mesure. Renouveler le liquide et contrôler après une nouvelle attente (2), contact coupé.

Dans ces conditions les résultats sont extrêmement fidèles et précis.

PRATIQUE DE LA MÉTHODE MIXTE

Nous donnons ici à titre indicatif la succession des opérations pratiquées, en même temps qu'un aperçu des problèmes rencontrés et des conclusions provisoirement adoptées.

Premier jour, sur le terrain : récolte des prélèvements

Ils sont effectués dans le cours d'eau à l'aide d'une bouteille spéciale (schéma 2), que l'on pose sur le fond même où vit la faune étudiée. Il arrive en effet souvent que l'eau d'une rivière se stratifie en couches physiquement et chimiquement différentes, par exemple en aval d'une source submergée ou d'un confluent. Le liquide est ensuite écoulé, par inertie en évitant toute agitation, dans des bouteilles de boisson gazeuse de 250 ml avec fermeture mécanique à joint de caoutchouc. On vérifie, après la fermeture, l'absence de toute bulle d'air emprisonnée (1).

Ce mode d'occlusion *sans espace vide* reste de règle quelle que soit l'importance du prélèvement. Après usage, les flacons de récolte où ont pu se produire éventuellement des dépôts de carbonate de calcium sont conservés remplis d'une eau de source riche en CO₂ (eau « agressive »).

Premier jour, au laboratoire : préparation d'eau distillée sans CO₂, et stockage des prélèvements.

— L'eau distillée, destinée à servir de référence dans l'acidimétrie en retour, est préparée selon la technique indiquée, puis

(2) Une attente au moins aussi longue, contact non établi, est à pratiquer lors de l'étalonnage du pHmètre (titrisol Merck. pH 7,00 ou Fixanal Riedel - de Haën. pH 8,00). La stabilisation de l'aiguille en effet n'est pas immédiate. Par ailleurs, en laissant le contact établi, on risque de perturber l'équilibre ionique de la solution par le champ électrique créé (?).

(1) Des ampoules à prélèvement d'eau, avec robinet d'entrée et de sorties en verre rodé, seraient évidemment supérieures du point de vue technique. Les prix le seraient aussi.

abandonnée au laboratoire jusqu'au lendemain pour équilibration thermique, en même temps que les prélèvements récoltés.

— Pour ces derniers se pose le problème majeur de leur bonne *conservation* du point de vue teneur en CO_2 libre : celle-ci est certaine dans le cas d'une eau *pure* contenant du CO_2 en *excès*; en effet l'occlusion hermétique sans espace vide empêche toute espèce de diffusion d'un gaz, qui par définition même excède les possibilités de réaction des autres ions en solution. Il n'en est pas de même dans au moins deux cas où le stockage est susceptible de s'accompagner d'une modification du taux initial de CO_2 libre (1) :

1) eau fortement souillée de matière organique

Dans cette éventualité fréquente en pratique écologique, par exemple eau interstitielle d'un sol immergé... l'activité microbienne se poursuit à l'intérieur de la bouteille (d'autant plus que l'eau est à température élevée), avec utilisation de l'oxygène dissous ou même en anaérobiose et production de CO_2 , qui vient s'ajouter au taux initial.

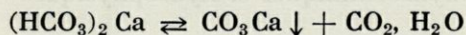
On peut pallier à cela en mesurant le pH dès retour au laboratoire, après égalisation rapide des températures au bain-marie; ou bien encore en conservant l'eau jusqu'au lendemain au voisinage de zéro degré, ce qui va réduire à peu de chose l'activité microbienne, avec même réchauffement rapide ensuite.

2) eau « incrustante » : déséquilibre du point de vue CO_2

Ce cas est infiniment plus fréquent : ainsi, considérons une eau de degré hydrotimétrique notable, prélevée par forte chaleur et à distance de sa source dans un cours d'eau de faible débit, coupé de rapides et de cascades... toutes ces conditions favorisent une déperdition extrême en CO_2 : l'eau en est surappauvrie, parfois sursaturée en carbonates alcalino-terreux comme en témoignent des pH de 8,50/8,60 relevés à 25° dans des eaux « dures ». Profondément déséquilibrée, elle est *incrustante* : la précipitation des carbonates marque sa tendance à revenir à l'équilibre, en même temps que se décomposent les bicarbonates Ca et Mg, jusqu'à ce que soit reconstituée la teneur nécessaire en CO_2 libre, dite « équilibrante ».

(1) Nous signalons, pour mémoire, une troisième cause d'erreur : la présence de dépôts de carbonates dans les récipients ayant contenu une eau « incrustante ». Le rinçage à l'eau distillée après usage, est impuissant à éliminer de tels dépôts.

Cet ensemble de réactions, que l'on peut schématiser comme suit :



va se poursuivre durant le stockage. Et l'on peut effectivement constater après quelques jours dans une telle eau un abaissement du pH initial et du T.A.C.; le taux de CO_2 dose alors s'étant très légèrement relevé (Annexe II).

L'expérimentation nous a montré l'importance en réalité minime de la variation de $[\text{CO}_2]$, inférieure dans le cas d'un stockage limité à une nuit à l'imprécision inhérente à la méthode même. Aussi n'en avons-nous pas tenu compte dans notre recherche.

Second jour, au laboratoire : Mesure du pH des prélèvements

On vérifiera l'égalisation à un degré près de leurs températures.

Détermination du dpH par homogénéisation en présence de la solution étalon; l'air du mélangeur est enrichi par exemple de 40 ml de CO_2 .

Ici la question majeure qui se pose est celle du *choix des prélèvements* à comparer à l'étalon : il sera fondé sur des critères de divers ordres, le principe étant que toute variation éventuelle de salinité commande une homogénéisation.

1) Critères géographiques, climatiques, pédologiques ...

La salinité :

— diffère pour chaque cours d'eau, source, lac ...,

— varie dans une même source selon la saison : été ou hiver, période pluvieuse ou sèche...

— se modifie dans une rivière donnée par mélange avec une eau étrangère : aval d'une source riveraine importante, aval d'un confluent (en se souvenant que le mélange d'eaux de provenances diverses peut nécessiter dans le lit d'une rivière plusieurs dizaines ou même centaines de mètres d'écoulement),

— s'appauvrit enfin par précipitation des carbonates alcalino-terreux (eau incrustante) : y penser en présence d'une eau « dure », en saison chaude, à distance de la zone source, quand l'eau est agitée, le débit faible, etc... y penser lorsque des granulations calcaires sont visibles sur les pierres du fond du lit et les végétaux immergés, lorsque les dépôts limoneux prennent un aspect et une consistance finement granulaires, etc...

2) Critères hydrochimiques et hydrophysiques

Si l'alcalinité est mesurée (TAC), tout chiffre différent, toute variation en plus ou en moins par mélange ou précipitation sont suffisants pour prescrire une homogénéisation. Dans le cas contraire, toute variation brusque de la température ou du pH dans le cours d'une rivière pose la question d'un mélange avec une eau étrangère; un pH élevé ($> 8,00$) et une teneur approximative en CO_2 basse ($< 0,20$ me/l) dans une eau calcaire, également une température élevée de l'eau ($> 15^\circ$), s'accompagnent souvent de précipitation calcaire : on doit ici encore étalonner, etc...

Etablissement de la droite étalon

Nous pratiquons deux homogénéisations successives, avec respectivement ajoutés dans la chambre 10 et 80 ml de CO_2 ; ce qui nous donne, pour notre appareillage, des concentrations en CO_2 dans les liquides de l'ordre de 0,20 et 0,75 me/l, valeurs « encadrantes » pour les teneurs en CO_2 de la plupart de nos prélèvements. Des quatre Erlenmeyers du mélangeur, l'un contient environ 200 ml de solution étalon (à ne pas renouveler, et à récupérer après usage), et les trois autres *exactement* 200 ml d'eau distillée, pour être additionnés de soude tartrée en fin d'homogénéisation et avant toute manipulation, puis titrés (avec un écart maximum entre les trois résultats de 0,03 ml d'acide titrant, soit 0,03 me/l de CO_2)* (1).

— Acidimétrie de référence sur eau sans CO_2 .

Représentation graphique et détermination de $[\text{CO}_2]$ (fig. 1)

Les pH et concentrations en CO_2 , mesurés à la phase précédente, donnent deux points représentatifs de la *droite « étalon »*; elle est tracée sur papier semi-logarithmique — Mentionner la température.

Connaissant le dpH des différentes eaux, tracé de leurs droites représentatives, parallèles à la précédente.

En partant des pH mesurés sur les prélèvements, détermination graphique des teneurs correspondantes en CO_2 .

(1) Acidimétrie avec burette graduée au 1/20 de ml — agitateur magnétique — HCl N/10 (Titrisol Merck) en goutte à goutte très lent, surtout en fin de dosage et à basse température.

DISCUSSION ET CONCLUSION

RÉSUMÉ

Nous avons déjà, en cours d'exposé, présenté de façon détaillée les divers avantages qui nous paraissent justifier cette méthode; nous ne ferons donc que les rappeler brièvement ici.

— En ce qui concerne *la précision* : elle est la plus grande possible dans l'acidimétrie lorsque celle-ci se pratique sur eau distillée carbonique, très grande également dans les mesures électrométriques — Pertes en CO_2 quasi-nulles du fait des manipulations réduites — Toutes les opérations, effectuées à même température, permettent de faire abstraction de ce facteur — Enfin les mesures « en retour » atténuent les erreurs éventuelles, imputables à des réactifs détériorés (1).

— Le dosage nous paraît plus *spécifique* que l'acidimétrie simple, puisque des acides faibles non volatils comme la silice, divers acides humiques ou organiques..., déplacés en milieu acide du complexe pédologique organo-minéral, peuvent influencer le dpH sans pour autant modifier les résultats du dosage. Avantage certain dans le cas d'eaux naissantes du sol ou interstitielles, dont les teneurs en CO_2 peuvent en outre être déterminées sans filtration préalable malgré une souillure manifeste, et sur un échantillon des plus réduit.

— Enfin du point de vue *rapidité* : le gain nous paraît capital si l'on opère, ainsi que nous le croyons souhaitable dans l'étude d'un facteur inconstant, sur un grand nombre de prélèvements. Non seulement en effet la même droite étalon peut servir aussi longtemps que la température demeure inchangée à quelques degrés près dans le laboratoire, mais encore une demi-douzaine de droites représentatives suffisent habituellement à la totalité des besoins saisonniers. Dès lors la méthode, abrégée au maximum, se réduit à des mesures de pH, après équilibration thermique d'une part, après homogénéisation en présence de l'étalon d'autre part.

En pratique écologique, l'imprécision de la méthode intervient avant tout dans la construction de la droite étalon malgré le titrage

(1) Répartie en flacons de polytène de 125 ml maintenus pleins, hermétiquement clos et successivement mis en service, la solution pH étalon conservée aux alentours de 15° nous a montré après 3 à 6 mois une variation de l'ordre de 0,02 par comparaison avec une solution fraîchement préparée. Conservée dans des conditions similaires (flacons pyrex 250 ml B.E. à col vaseliné) la soude tartree se détériorait davantage (comparer les résultats de la titration : eau distillée de référence). Nous la renouvelions tous les trois mois environ.

effectué trois fois; elle porte donc essentiellement sur les teneurs *absolues* en CO_2 . Les valeurs *relatives* par contre, dans le cas de prélèvements échelonnés sur un même cours d'eau ou de comparaison entre plusieurs, sont fidèlement respectées. Or, n'est-ce pas cela qui importe d'abord à l'écologiste : la vision exacte d'une *évolution* dans l'espace et dans le temps, la possibilité de comparer deux biotopes, plus encore que la connaissance de taux absolus au demeurant éminemment variables ? Si tel est bien le but premier : cerner au plus près la *dynamique* du CO_2 libre dans la nature, et par là contribuer à définir des conditions d'existence, il nous paraît que la méthode exposée ici pourrait rendre d'utiles services.

Résumé

— L'expérience montre que :

1° pour une eau de salinité donnée, la relation entre le log. de la concentration en dioxyde de carbone libre dissous et le pH, est représentée par une droite;

2° pour des eaux de compositions salines diverses, ces droites sont parallèles;

3° ces droites sont modifiées par un changement de température.

— Sur ces données, et en utilisant un appareil à homogénéiser, qui brasse en circuit fermé un air enrichi de CO_2 et divers échantillons d'eau, nous avons mis au point une méthode de mesure du CO_2 libre dissous, qui peut être utilisée en Ecologie. Nous pouvons distinguer trois phases dans la méthode :

1° on homogénéise, avec de l'air enrichi en CO_2 de l'eau distillée et une solution étalon de bicarbonate de calcium. On pratique une seconde homogénéisation avec un mélange différent. Chaque fois sont mesurés la concentration du CO_2 dans « l'eau distillée » et le pH dans la solution étalon. On obtient ainsi deux points de la droite représentative de la fonction $\log. [\text{CO}_2] = f(\text{pH})$ pour la solution étalon.

2° on réalise une troisième homogénéisation avec un mélange quelconque d'air enrichi en CO_2 de la solution étalon et des diverses eaux naturelles étudiées. Après mesure du pH on peut établir pour chaque eau naturelle sa courbe, parallèle à celle de la solution étalon.

3° on mesure le pH des différents échantillons portés à la température du laboratoire. De cette mesure on déduit graphiquement la teneur en CO_2 .

Nous pensons que cette méthode est suffisamment précise et surtout rapide dans son application à l'Ecologie où de nombreux échantillons sont nécessaires.

Summary

Experience shows that :

1° for a water of a given salinity, the relation between the log. of the concentration of dissolved free carbon dioxide and the pH is represented by a *straight line*;

2° for waters of various salt compositions, these straight lines are *parallel*;

3° these lines are modified by a change in *temperature*.

From these data, and by using a homogeneization apparatus, mixing in a close circuit a carbon dioxide-enriched air and various water samples, we have devised a method for measuring the dissolved free carbon dioxide, that can be applied to Ecology.

We can distinguish 3 stages in the procedure :

1° We conduct a homogeneization — with CO₂-enriched air — of distilled water and a reference solution of calcium bicarbonate. We conduct a second homogeneization with a different mixture. At each time, we measure the concentration of CO₂ in the « distilled water », and the pH in the reference solution. We thus obtain 2 points of the curve representative of the function $\log. [CO_2] = f(\text{pH})$ for the reference solution.

2° We conduct a third homogeneization — with any mixture of CO₂-enriched air — of the reference solution and the various natural waters want to study. After measuring the pH, we can establish the curve for each natural water, parallel to the curve of the reference solution.

3° We measure the pH of the various samples carried to the temperature of the laboratory. From which measure we deduct graphically the concentration of CO₂.

We think this method to be sufficiently precise and above all rapid when used in Ecology when numerous samples are necessary.

ANNEXE I

ESSAIS SUR LA VARIATION DU pH EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (à $[CO_2]$ = constante)

— Eau naturelle (Fontaine du Four), prélevée à 14°5 le 4.IX.62, $CO_2 = 0,55$ me/l, T.A.C. = 4,45 me/l, mise en bouteilles closes sans espace libre, et portée à diverses températures observables sur le terrain.

— *Résultats* : en l'absence d'électrode thermostatique, les températures mesurées ne sont valables qu'à 1 ou 2° près.

	4-IX-62			9-XI-62				
Temp. (± 1 °C)	5°	18°	30°	4°	8°	14°5	19°5	24°
pH ($\pm 0,01$)	7,60	7,50	7,40	7,63	7,58	7,52	7,49	7,47

— *Conclusions* : Ces essais montrent une variation approximative du pH de 0,005 à 0,01 par degré thermique. Compte tenu de la précision souhaitée, nous en avons conclu à la nécessité de refaire la courbe étalon pour chaque changement de la température du laboratoire supérieur à 3 °C.

ANNEXE II

ESSAIS SUR LA VARIATION D'UNE EAU « INCRUSTANTE », EN COURS DE STOCKAGE

— Eau de source bicarbonatée calcaïque, débarrassée de son CO_2 libre par une ventilation de plusieurs heures à l'aide d'un aérateur d'aquarium complété d'un diffuseur, puis conservée à 14/15° au laboratoire, en bouteilles closes sans espace libre.

Résultats :

	pH	CO ₂	T.A.C.
27-X-62 mesures immédiates (après la ventilation)	8,50/8,53	0,05 me/l	4,40 me/l
après 2 jours	8,39	0,07	4,35
après 4 jours	8,32	0,08	4,30
31-X-62 mesures immédiates	8,43	0,05 (-)	3,25
après 7 h environ	8,40/8,41	0,05 (-)	3,25
après 24 h environ	8,37/8,40	0,05	3,25 (-)

Conclusions :

Mise en évidence de la *variation* : baisse du pH et des bicarbonates alcalino-terreux, très légère progression du CO₂ libre.

Si l'on considère cependant le cas extrême (27-X) : eau d'alcalinité élevée (4,40), très déséquilibrée (pH > 8,50) et conservée 4 jours, la variation de la teneur en CO₂ mesurée (0,03 me/l) est du même ordre de grandeur que l'imprécision admise pour la méthode; elle lui est bien inférieure dans les conditions, préconisées, d'une conservation des prélèvements inférieure à 24 heures (31-X).

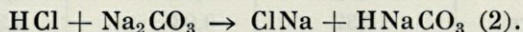
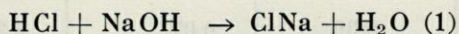
Nous croyons donc pouvoir négliger cette variation, la mentionnant tout au plus de la façon suivante dans l'expression des résultats : $[CO_2] \leq x$ (chiffre mesuré), laquelle pourrait traduire moins l'éventualité d'une minime erreur par excès, que l'état d'instabilité de l'eau (« eau incrustante »).

ANNEXE III

DOSAGE DU CO₂ LIBRE DISSOUS PAR ACIDIMÉTRIE EN RETOUR (abrégé)

1) 200 ml d'eau « carbonique » à analyser sont additionnés de 10 ml de soude tartrée environ N/40 (NaOH, N/10 = 250 ml — tartrate double K + Na = 66 gr — eau distillée : q.s.p. 1 000 ml) de sorte que tout le CO₂ libre dissous se retrouve combiné avec un excès de soude.

2) Dans un second temps, ce mélange fortement alcalin, est titré par acidimétrie « en retour » (HCl, N/10) à pH final 8,20 — Réactif : phtaléine du phénol (à 1 % en solution alcoolique) virant de rose à incolore — Pour ce pH, la soude en excès est neutralisée et le CO₂ libre initial réduit en totalité à l'état de bicarbonate, selon les réactions :



3) Par différence avec le volume d'HCl nécessaire au même dosage effectué sur eau exempte de CO₂ (eau distillée bouillie), on en déduit la valeur du CO₂ combiné à l'état de bicarbonate = (V₂ — V₁) ml.

4) *Résultats* : à pH 8,20, HCl n'a libéré qu'un seul des deux H⁺ de l'acide carbonique (réaction 2); il en faudrait donc un volume double pour libérer l'acidité totale, et encore 5 fois plus (au total × 10) pour titrer un échantillon d'eau de 1 000 ml au lieu de 200 ml. Mais justement l'emploi d'une solution N/10 décuple les volumes d'HCl nécessaires, relativement à une solution N. En définitive, d'un point de vue volumétrique, tout se passe comme si l'on dosait la totalité du CO₂, dans 1 litre d'eau, avec une solution titrante normale, contenant par définition même 1 équivalent d'H⁺ par litre.

Ainsi chaque ml d'HCl, versé en moins dans l'eau à analyser par rapport à l'eau sans CO₂ (V₂ — V₁), correspond à 1 milliéquivalent / litre d'acidité carbonique, ou 22 milligr. de CO₂.

Note : Entre le dépôt (fin 1963) et la publication de ce travail, nous avons trouvé décrite in POCIDALO et BLAYO (1964) une méthode sensiblement identique, dite d'« Interpolation d'Astrup », pour la détermination de la pCO₂ du sang.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 1953. (Association française de Normalisation). Norme Française: Essais des Eaux. Dosage de l'Acidité carbonique. N.F., T. 90-011 (juillet 53), pp. 1-6.
- AFNOR, 1958. Norme française : Essais des Eaux. Mesure électrométrique du pH avec l'électrode de verre. N.F., T. 90-008, pp. 1-4.
- CHARLOT, G. & D. BÉZIER, 1955. Analyse quantitative minérale. Masson édit., pp. 45- 46, 458...
- FRANQUIN, J. et P. MARÉCAUX, 1938. Etude de l'équilibre CO₂Ca - CO₂ - H₂O. Théorie des eaux douces. 18^e congrès de Chimie Industrielle de Nancy. Chimie et Industrie : 532c-547c.
- GOUSSEF G., 1952. L'acide carbonique en limnologie, son importance biologique, ses méthodes de dosage. *Vie et Milieu*, 3 (2) : 113-135.

- LOOMIS, W.F., 1958. Direct method of determining carbon dioxide tension. *Analytical chemistry*, **30** (11) : 1 865 - 1 868.
- LOOMIS, W.F., 1959. Feedback control of growth and differentiation by carbon dioxide tension and related metabolic variables. *Cell organism and milieu*, pp. 277-279, Edit. Dorothea Rudnick, 1959.
- MINAS H., 1961. Etude comparée de quelques facteurs physico-chimiques des eaux portuaires et des eaux du Golfe de Marseille. *Stat. Endoume*, (3-4,) *bull.* 21 : 5-58.
- POCIDALO, J.J., et M.C. BLAYO, 1964. Méthodes classiques et modernes de détermination de l'équilibre acido-basique. *Revue du Praticien*, **14**, (7 bis) : 905-916.
- RODIER, J., 1959. Analyse chimique et physicochimique de l'eau. Dunod, édit., p. 100-102.
- SCHMITT, C., 1955. Contribution à l'étude du système chaux-carbonate de calcium-bicarbonate de calcium - acidecarbonique - eau. Thèse Fac. Sciences Rennes, 152 pages.
- SOURIE, R., 1962. L'évolution du système acide carbonique, bicarbonate, carbonate de calcium, et l'amélioration de certaines eaux de pisciculture. *Vie et Milieu*, **XIII** (2) : 333-340.

