

ÉTUDE HYDROBIOLOGIQUE PISCICOLE
SUR LES ÉTANGS DE LA HAUTE-SOMME
(*COMPTE RENDU D'UNE PREMIÈRE ANNÉE D'ÉTUDE*)

par

PAUL VIVIER

Inspecteur des Eaux et Forêts,
chargé de la Station centrale d'Hydrobiologie appliquée.

PIERRE URBAIN

Maitre de Recherches,
Chef de Travaux à l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie.

EMILE MANGUIN

Chef des Serres au Museum national d'Histoire naturelle.

JACQUES PAQUET

Assistant à la Station centrale d'Hydrobiologie appliquée (2).

(*Suite.*) (1)

Les méthodes d'analyse chimique.

Les analyses dont on trouvera les résultats plus loin ont été exécutées suivant les méthodes adoptées par le laboratoire d'Hydrologie générale de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie pour étudier les variations subies au cours du temps par la composition d'un grand nombre d'eaux de source et de rivière. Le principal intérêt de ces méthodes réside dans la possibilité de procéder, en quelques heures, à une analyse d'une précision acceptable sur un volume d'eau relativement faible : 1.500 centimètres cubes suffisent pour doser l'oxygène dissous, les anions chlore, nitrique et sulfurique, les cations ammonium, sodium, potassium, calcium et ferricum, et pour déterminer la concentration en ions hydrogène (*pH*), le résidu sec et sulfaté (2), enfin la conductibilité électrique. Ainsi les prélèvements peuvent être multipliés pendant une même tournée, les tournées elles-mêmes peuvent être suffisamment rapprochées pour qu'il devienne légitime de dresser des courbes de variations annuelles, variations dont les facteurs saisonniers,

(1) Voir : — *Bulletin*, n° 130, Juillet-Septembre 1943, p. 6.

(2) L'extrait sec donne le poids total des substances dissoutes, sels en particulier. L'extrait sulfaté qui s'obtient par traitement de l'extrait sec par une solution normale d'acide sulfurique, donne par différence après évaporation et calcination, le poids approximatif des substances minérales transformables en Sulfates, et en particulier celui des Carbonates.

topographiques, hydrogéologiques ou humains sont mis en évidence avec facilité.

L'obligation d'aller vite et d'employer des volumes d'eau réduits a conduit à abandonner, *pour les études de ce genre*, les méthodes gravimétriques au profit des méthodes volumétriques et colorimétriques. L'expérience acquise, tant en France qu'à l'étranger, par d'excellents spécialistes de l'analyse des eaux (1), a été mise à profit dans le choix des réactions utilisables. Une première discrimination a été inspirée par des considérations de *sensibilité*, de *rapidité* et de *commodité*, puis les méthodes retenues ont été soumises à des contrôles destinés à en déterminer la *fidélité* (notamment en présence d'ions autres que celui dont le chimiste se propose le dosage, les séparations devant, autant que possible, être proscrites au cours des opérations) et le *degré d'exactitude*. Pendant cette mise au point, d'utiles perfectionnements de détail ont pu être apportés à des procédés classiques : ils n'ont généralement que la valeur de « tours de main », mais tous les chimistes savent que ces petites améliorations peuvent grandement accélérer et faciliter une analyse ; au surplus, leur intérêt est évident lorsqu'elles permettent de supprimer ou seulement de réduire une cause d'erreur.

C'est dans cet esprit que nous nous sommes efforcés d'unifier le matériel nécessaire à l'exécution des dosages mentionnés plus haut, et de simplifier les manipulations. Par exemple, la centrifugation a été substituée à la filtration des précipités dans tous les cas où le second procédé ne s'imposait pas absolument : on évite ainsi les transvasements générateurs de pertes, — ce qui conduit logiquement à former les précipités dans les tubes tronconiques dans lesquels ils seront centrifugés.

Ces simplifications sont plus appréciables encore sur le terrain. On sait en effet que certains dosages doivent être, sinon exécutés, du moins préparés sur le lieu même du prélèvement : c'est notamment le cas de la détermination de l'oxygène dissous suivant la méthode de WINKLER, modifiée par NICLOUX, de celle du *pH* au moyen des indicateurs colorés, etc. L'expérience nous a montré qu'il était inutile de transporter des flacons de réactifs et des pipettes, encombrants, fragiles et toujours mal commodes à utiliser dans une barque instable ou sur la berge d'un cours d'eau : il est plus simple d'enfermer les réactifs nécessaires, en quantités strictement jaugées (0,2 à 0,5 centimètres cubes), dans de petites ampoules scellées dont il suffira de briser les deux pointes pour provoquer l'écoulement du contenu.

La méthode de WINKLER-NICLOUX, dont il vient d'être question, consiste à oxyder l'hydroxyde manganéux en hydroxyde manganique en utilisant l'oxygène dissous dans l'eau : celle-ci est prélevée dans des tubes jaugés et clos, qu'elle remplit complètement. Le précipité d'hydroxyde manganique

(1) Il faut citer en particulier les deux ouvrages suivants, intitulés : — *Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle* de KLUT, revu par OLSZENSKI, — et — *Hydrochemische Methoden in der Limnologie*, de MAUCHA. — *Index bibliographique*.

est redissous, dans le tube même, par l'acide phosphorique ou chlorhydrique en présence d'iodure de potassium : la quantité d'iode libérée pendant cette réaction est proportionnelle à la quantité d'oxygène initialement présente : on obtient ainsi une pseudosolution colorée, qui est transportée au laboratoire dans le tube toujours fermé ; on dose alors l'iode par l'hypo-sulfite de sodium. La forme et le bouchage des tubes de NICOLOUX évitent tout contact de l'eau avec l'air atmosphérique, tout en permettant l'introduction des réactifs et l'agitation ; le volume d'eau nécessaire est compris entre 15 et 30 centimètres cubes, et l'erreur commise est inférieure à 0,1 milligramme d'oxygène par litre d'eau.

Nous n'entreprendrons pas de décrire en détail les procédés adoptés par le laboratoire d'Hydrologie générale pour doser les principaux ions, et nous nous contenterons d'indiquer ici le principe de chaque détermination.

Cation Ammonium. — Déplacement de l'ammoniaque par un alcali et distillation à chaud sur 250 centimètres cubes d'eau, suivant une méthode inspirée de celle de SCHLÖESING ; le distillat, formé par de l'eau ammoniacale, est amené à 100 centimètres cubes, puis traité par le *réactif de NESSLER* (1). La concentration de l'ammoniaque étant très faible, il ne se forme pas de précipité, mais seulement une pseudosolution de teinte jaune : l'intensité de cette teinte est évaluée au colorimètre photoélectrique.

Cation Sodium. — Dosage colorimétrique à l'état d'acétate double d'uranyle et de sodium en solution acétique, en présence de ferrocyanure de potassium. On part de 250 centimètres cubes d'eau acidulée par l'acide acétique ; après évaporation, reprise par l'eau distillée, etc., on prélève une fraction connue de la solution obtenue, et l'on précipite le sodium par le *réactif de BLANCHETIÈRE* (2), dans un tube à centrifuger qui servira à tous les lavages subséquents au moyen d'alcool, puis à la redissolution dans l'acide acétique. Comme dans le cas précédent, on évalue l'intensité d'une coloration jaune.

Cation Potassium. — Dosage colorimétrique à l'état de naphthionate de potassium, en présence d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque. Comme dans le dosage précédent, on part de 250 centimètres cubes d'eau et le début des opérations est le même : il est donc inutile de procéder à une nouvelle évaporation, et il suffit de prélever, sur la solution concentrée qui provient de la reprise par l'eau distillée (voir ci-dessus), une deuxième fraction connue dans laquelle on précipitera le potassium sous la forme de cobaltinitrite. Après centrifugations et lavages répétés, ce sel complexe est détruit et le cobalt éliminé à l'état d'hydroxyde : on peut alors traiter la solution

(1) Le réactif de NESSLER est une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium.

(2) Le réactif de BLANCHETIÈRE est un mélange en parties égales de deux solutions renfermant de l'acide acétique libre : acétate d'uranyle à 10 % et acétate de magnésium anhydre à 33 %.

renfermant le potassium par le réactif de RIEGLER (1), la formation du naphthionate faisant apparaître une intense coloration rouge.

Cation Calcium. — Dosage sur 4 centimètre cubes d'eau seulement. On sépare le calcium en le précipitant sous la forme de phosphate monoacide, en solution alcaline ; ce précipité est redissous après centrifugations et lavages, et l'on forme un complexe phosphomolybdique dans lequel le molybdène est hexavalent. L'addition d'acide 1.2.4.-aminonaphtolsulfonique permet de le réduire : la teinte bleue qui apparaît est due à un mélange colloïdal des oxydes inférieurs du molybdène, et elle est fonction de la quantité d'acide phosphorique associée au molybdène dans le complexe, donc de la quantité de calcium initialement présente. A l'encontre des deux précédents, ce dosage est donc *indirect*. Il exige naturellement que l'eau ne renferme que des traces de phosphates.

Cation Ferricum (Fe^{+++}). — Dosage colorimétrique à l'état de sulfocyanure ferrique, après oxydation des ions Ferrosium (Fe^{++}) toujours présents : il s'agit donc en réalité de la détermination du fer « total ». On part de 500 centimètres cubes d'eau, réduits au 1/10 par évaporation, puis on précipite les cations Fe^{++} , Fe^{+++} et Al^{+++} sous forme d'hydroxydes. Le précipité est lavé sur filtre (2) et redissous dans l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec pour chasser le chlorure d'ammonium, et l'on redissout dans l'eau acidulée, après addition de quelques gouttes de permanganate de potassium : la persistance de la coloration rose due à ce sel est la preuve que l'oxydation est terminée. On ajoute alors 5 centimètres cubes de sulfocyanure de potassium à 2 %, et l'on dilue à 50 centimètres cubes dans un flacon jaugé ; la solution de sulfocyanure ferrique est d'une belle teinte jaune d'or.

Anion Nitrique (NO_3^-). — Dosage colorimétrique fondé sur la formation de la *cacothéline*, produit d'oxydation *nitré* de la brucine, alcaloïde très voisin de la strychnine. On part de 100 centimètres cubes d'eau, qu'on traite par l'acide sulfurique concentré pour détruire les débris organiques et par le permanganate de potassium pour oxyder les ions nitreux (NO_2^-) : la détermination va donc donner, en fait, le taux global de l'*azote oxygéné* (3). Sur la solution ainsi préparée, on prélève 10 centimètres cubes, auxquels on ajoute 1 centimètre cube d'une solution de brucine dans l'acide sulfurique concentré : la teinte développée par la formation de la *cacothéline* va du jaune au rouge.

(1) Le réactif de RIEGLER est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide aminonaphtalène-sulfonique (acide naphthionique).

(2) Ce dosage est un exemple du cas où la centrifugation ne peut remplacer la filtration, à cause de la ténuité et de l'extrême légèreté du précipité colloïdal d'hydroxyde ferrique. Au contraire, la centrifugation convient à la séparation des précipités cristallins formés au cours du dosage du sodium, du potassium, du calcium, etc.

(3) Les conditions de prélèvement nous ont paru interdire un dosage correct de l'ion nitreux sur de l'eau transportée au laboratoire.

Anion Chlore. — Dosage indirect : à 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent à 3,4 pour mille pour provoquer la précipitation de chlorure d'argent, le réactif en excès étant titré volumétriquement par le sulfocyanure de potassium.

Anion Sulfurique (SO_4^{--}). — Comme le précédent, ce dosage est indirect : il consiste à précipiter l'ion sulfurique à l'état de sulfate de baryum par addition de chromate de baryum en milieu chlorhydrique, ce qui fait passer en solution une quantité d'acide chromique équivalente à la quantité de sulfate de baryum précipité : c'est cet acide chromique qu'on va déterminer. Pour cela, on élimine d'abord le chromate de baryum en excès en alcalinisant la solution : ce sel n'étant soluble qu'en milieu fortement acide, il précipite. Après centrifugation, le liquide surnageant, qui renferme l'acide chromique à l'état de chromate alcalin, est décanté et amené à 10 centimètres cubes ; on en prélève 2 centimètres cubes qu'on traite par un volume égal de réactif à la diphénylcarbazine (1), et l'on complète à 50 centimètres cubes avec de l'acide sulfurique N/10 (les volumes indiqués supposent qu'on est parti de 100 centimètres cubes d'eau). La formation du chromate de diphénylcarbazine fait apparaître une coloration rouge.

Les phosphates n'ont pas été dosés et, au point de vue de la productivité de l'étang, on peut le regretter, sachant le rôle capital qu'ils jouent dans le conditionnement de la vie ; mais la méthode de DENIGÈS, pourtant classique en Biologie animale, n'a pas été jugée assez spécifique pour apporter des résultats sans critique.

Le colorimètre à cellules photoélectriques, qui sert à évaluer l'intensité des teintes des différentes solutions obtenues, présente sur les colorimètres à vision directe (dont les modèles les plus connus sont ceux de DUBOSQ et de PULFRICH) l'avantage d'éliminer l'erreur personnelle due à la sensibilité oculaire de l'opérateur.

Les nombreux montages utilisables comportent tous une source lumineuse qui doit être d'une grande stabilité, et une cellule émettrice de courant qui débite dans un galvanomètre sensible ; la solution colorée dont on recherche la concentration est placée dans une cuve à faces parallèles, interposée entre la source et la cellule. A ces éléments essentiels viennent s'ajouter divers dispositifs optiques tels que lentilles ou miroirs convergents, prismes, diaphragmes, etc., sur le rôle desquels nous n'insisterons pas, car ils varient beaucoup suivant les constructeurs. Quels qu'ils soient d'ailleurs, la mesure comporte nécessairement deux lectures consécutives de la déviation du galvanomètre : la première avec la cuve vide, la seconde avec la cuve pleine. Tout revient donc à évaluer l'absorption, c'est-à-dire la

(1) La diphénylcarbazine répond à la constitution suivante :



Le réactif utilisé est une solution alcoolique à 1 pour cent de ce corps.

diminution d'intensité imposée au flux lumineux par la présence de la solution : elle est fonction de la concentration des substances dissoutes et en premier lieu de celle du corps coloré. Si donc on a établi la courbe des déviations du galvanomètre pour une série de solutions de concentrations connues, il devient possible d'évaluer, par simple interpolation, la concentration correspondant à une déviation quelconque de cet instrument.

Toutefois, il est difficile de réaliser une source lumineuse d'une parfaite constance. Or, dans le cas qui nous préoccupe, le chimiste n'a pas besoin de procéder à la mesure absolue de l'absorption des solutions étudiées : il lui suffit de la connaître en valeur relative, car elle représente pour lui, non un but, mais un moyen d'atteindre les concentrations. C'est pourquoi il préfère utiliser, au lieu du photomètre à cellule unique qu'on vient de décrire, un *comparateur* dans lequel deux cellules identiques, *éclairées par la même source*, sont montées en opposition sur le même galvanomètre. Ainsi les erreurs dues aux variations accidentelles du flux lumineux sont éliminées dans une large mesure, car, tant que ces variations restent modérées, elles tendent à imposer au galvanomètre, par l'intermédiaire des cellules, des réactions égales et de signes contraires, qui n'entraînent aucune déviation.

Supposons alors que les deux cuves interposées entre la source et les cellules renferment, l'une la solution dont on se propose de déterminer le titre en un élément ou un ion donné, l'autre une solution préparée dans les mêmes conditions expérimentales, et dans laquelle ce même élément ou ion se trouve à la plus grande concentration qu'il est susceptible d'atteindre dans le type d'eaux étudié. La déviation du galvanomètre, qui mesure la différence des débits des cellules, sera fonction de la différence des concentrations dans les deux cuves. Ou bien cette différence sera nulle, et le galvanomètre restera au zéro s'il a été convenablement réglé, — ou bien la solution à titrer sera assimilable à de l'eau pure, et la déviation sera maxima.

Ces deux extrêmes servent de bases à l'établissement de la courbe d'étalonnage du comparateur pour un dosage exécuté suivant des normes soigneusement étudiées... et scrupuleusement observées. Il faut, cela va sans dire, autant de courbes d'étalonnage qu'il y a d'éléments ou d'ions à doser colorimétriquement.

(A suivre.)

ERRATA. — Dans la première partie de la présente étude, insérée dans le précédent numéro, les fautes d'impression suivantes sont à corriger :

Pages 7-8. — Planche II, légende : — Lire « Carte » et non « Larve ».

Page 16, neuvième ligne : — lire « 15 × 15 centimètres carrés » et non « 15 centimètres carrés ».
