

## A propos d'étiquettes d'eau minérale

par Michel TROPIS,

Lycée d'Arsonval, Brive.

Les résultats d'analyse portés sur les étiquettes d'eau minérale constituent une importante source d'exercices à tous les niveaux. De nombreux manuels scolaires parus récemment les prennent pour exemple.

Notre propos est de montrer quelques applications numériques approfondies portant sur quatre points particuliers : la neutralité électrique, le calcul du pH, le résidu sec et le titre hydrotimétrique.

### LA NEUTRALITE ELECTRIQUE.

La vérification de l'électroneutralité de la solution est l'une des choses qui vient en premier à l'esprit lorsqu'on regarde la liste des ions figurant sur l'une de ces étiquettes. Dans un premier temps on peut ne tenir compte que de ces ions, et vérifier l'équation :

$$\sum_j n_j \cdot [X_j^{n_j+}] = 0$$

dont les termes s'expriment en millimole de charge par litre, unité encore appelée milliéquivalent par litre (még/l). Le tableau I montre le résultat obtenu pour quelques marques d'eau minérale.

L'examen de ce tableau montre un déséquilibre de quelques dixièmes de még/l au maximum sans que l'on puisse affirmer qu'il se fasse systématiquement au profit des anions ou des cations. Ce déséquilibre garde la même valeur que l'on emploie dans les calculs des valeurs de masses atomiques précises ou arrondies.

On peut alors penser combler ce déséquilibre en faisant intervenir comme il se doit les ions hydronium et hydroxyde du solvant et que la résolution de l'équation :

$$[H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \sum_j n_j \cdot [X_j^{n_j+}] = 0$$

peut permettre de retrouver la valeur du pH. Le résultat que

Tableau I :

## VALEURS DE L'ANALYSE PORTEES SUR L'ETIQUETTE

	CONTREX		EVIAN		OGEU		VICHY		VITTEL		VOLVIC	
	concentration masse mg/l	charge méq/l										
<b>CATIONS</b>												
Ca <sup>2+</sup>	451	22,49	78	3,89	48	2,39	78,40	3,91	202	10,07	10,4	0,52
K <sup>+</sup>	3	0,08	1	0,03	1	0,03	115	2,94	—	—	5,4	0,14
Mg <sup>2+</sup>	66	5,43	24	1,98	11	0,91	11,30	0,93	36	2,96	6	0,49
Na <sup>+</sup>	8	0,35	5	0,22	31	1,35	1 775,6	77,20	3	0,13	8	0,35
TOTAL +		28,35		6,12		4,68		84,98		13,16		1,50
<b>ANIONS</b>												
Cl <sup>-</sup>	6	0,17	2,2	0,06	44	1,24	301,80	8,50	—	—	7,5	0,21
F <sup>-</sup>	—	—	0,12	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	386	6,33	357	5,85	183	3,00	4 392,00	72,00	402	6,59	64	1,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0,02	3,8	0,06	25	0,40	—	—	—	—	2	0,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1058	22,02	10	0,21	16	0,33	205,00	4,27	306	6,37	6,7	0,14
TOTAL —		28,54		6,19		4,97		84,77		12,96		1,43
pH calculé*	3,7		4,1		3,5		10,3		10,3		9,8	
pH donné**			7,2		7,35		6,35 à 6,40		7,1		7	
pH mesuré***	7,05		7,22		7,9		****		7,35		6,91	

\* à l'aide du déséquilibre constaté entre + et —.

\*\* d'après documents fournis par les exploitants.

\*\*\* pHmètre ORION digital et électrode de verre.

\*\*\*\* instable à cause du dégagement gazeux.

	CONTREX		EVIAN		OGEU		VICHY		VITTEL		VOLVIC	
	concentration masse mg/l	charge méq/l	concentration masse mg/l	charge méq/l	concentration masse mg/l	charge méq/l	concentration masse mg/l	charge méq/l	concentration masse mg/l	charge méq/l	concentration masse mg/l	charge méq/l
<b>CATIONS</b>												
Ca <sup>2+</sup>	451	22,49	78	3,89	48,5	2,42	113,4	5,67	202	10,08	10,4	0,52
K <sup>+</sup>	3	0,08	1	0,03	1,2	0,03	117,8	3,02	2	0,05	5,4	0,13
Mg <sup>2+</sup>	66	5,43	24,5	2,02	12,0	0,99	13,1	1,09	36	2,96	6	0,50
Na <sup>+</sup>	8	0,35	5,6	0,24	31,0	1,35	1 679,0	73,00	3,6	0,16	8	0,35
Sr <sup>2+</sup>	6,8	0,16										
TOTAL +		28,51		6,18		4,79		82,78		13,25		1,50
<b>ANIONS</b>												
Cl <sup>-</sup>	6	0,17	2,2	0,06	49,7	1,40	298,2	8,40	5,7	0,16	7,5	0,21
F <sup>-</sup>	0,3	0,01	0,12	0,01	traces	2,90			0,4	0,02	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	386	6,33	357	5,85	176,9	0,05	4 282,2	70,20	402	6,59	64	1,04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0,02	3,8	0,06	2,8	0,36	0	0	5,8	0,09	2	0,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 058	22,02	10	0,21	17,3		182,4	3,80	306	6,37	6,7	0,14
TOTAL —		28,55		6,19		4,71		82,40		13,23		1,42
TRACES (concentration inférieure à 0,01 méq/l)												
<b>CATIONS</b>	Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup>		Al <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Li <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Se <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>		Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>		Fe <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , V <sup>3+</sup>	
TOTAL	env. 0,01 méq/l		env. 0,005 méq/l		env. 0,01 méq/l		environ 0,001 méq/l		environ 0,002 méq/l			
<b>ANIONS</b>			I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> H <sup>2-</sup> , BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		F <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , AsO <sub>4</sub> H <sup>2-</sup>							
TOTAL			env. 0,004 méq/l		env. 0,006 méq/l							

nous donnons dans le tableau I est assez éloigné de la réalité, puisque les valeurs diffèrent au moins de 3 unités des pH mesurés. Ce résultat peut difficilement être imputé à l'incertitude sur les valeurs des concentrations ioniques. En effet les méthodes d'analyse donnent directement les molarités au centième de méq/l alors que le déséquilibre ionique que nous constatons est jusqu'à trente fois supérieur. L'explication réside logiquement dans le fait que les étiquettes ne donnent que les ions dont la concentration est la plus forte.

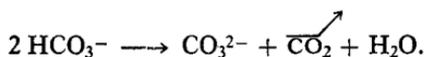
Une étude plus précise peut être faite lorsqu'on peut disposer de résultats d'analyses complètes, comme nous le montrons dans le tableau II. Le déséquilibre ionique peut alors avoir une valeur inférieure. Cependant les eaux minérales, à cause de leur origine naturelle contiennent beaucoup d'ions. Certains sont à l'état de trace, c'est-à-dire que leur concentration parfois indéterminée est inférieure à 0,01 méq/l. Quant aux ions  $H^+$  et  $OH^-$ , d'après les valeurs du pH (de 6,35 à 7,35 pour les cas que nous avons étudiés), leur molarité se situe entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$  mole par litre. Cette valeur est inférieure à certaines traces et de toute manière largement dépassée par la précision des mesures qui, comme nous l'avons déjà indiqué, se situent aux alentours de  $10^{-5}$  mole de charge par litre.

En conclusion, il paraît impossible de vérifier d'une manière rigoureuse l'électroneutralité si on veut, de surcroît, y voir l'influence des ions  $H^+$  et  $OH^-$ .

### LE RESIDU SEC.

Certaines marques portent sur l'étiquette la valeur du résidu sec. Il constitue pour le consommateur un moyen de comparer le degré de minéralisation de différentes eaux. Sa détermination expérimentale est codifiée par la norme AFNOR NFT 90029. Nous allons montrer qu'on peut aussi le calculer à partir des concentrations. Pour cette étude, seul le résidu sec à  $180^\circ C$  est intéressant car à cette température il est à peu près exempt d'eau de cristallisation et les molécules n'ont pas subi d'importantes décompositions thermiques.

Après une dessiccation à  $180^\circ C$ , l'eau est presque toute volatilisée, les nitrates et les chlorures se sont très peu décomposés (les nitrates sont de toute façon en proportion très faible), et les ions hydrogénocarbonate se sont tous transformés en carbonates.



Cette décomposition entraîne une perte de masse de  $\frac{44 + 18}{2 \times 61}$  soit 50,8 %.

On peut donc retrouver la masse du résidu sec en calculant la minéralisation totale c'est-à-dire la somme des concentrations massiques ioniques et moléculaires et en tenant compte de la perte de masse des ions hydrogénocarbonate. On doit faire intervenir dans ce calcul les molécules dissoutes non ionisées et uniquement celles qui ne sont pas volatilisées lors de la dessiccation. La silice  $\text{SiO}_2$  est par conséquent la seule molécule dont on tient compte pour ce calcul.

Les valeurs du tableau III laissent apparaître une différence limitée à quelques % entre le résidu sec mesuré et sa valeur déduite des concentrations. Cet écart est probablement dû, outre les imprécisions de mesure, à la persistance d'un peu de cristallisation et à la décomposition d'une faible partie du chlorure de magnésium.

Tableau III :

**CALCUL DE LA MASSE DU RESIDU SEC**  
(d'après valeurs du tableau II. Toutes les valeurs sont en mg/l)

	EVIAN	OGEU	VICHY	VOLVIC
Concentrations				
Cations	109,1	92,7	1 923,3	29,8
Anions	373,1	246,7	4 762,8	80,2
Traces	0,3	0,5	—	—
Silice	13,5	14,8	19,0	40
Minéralisation totale*	496	354,7	6 705,1	150
Perte évaluée**	181,4	89,9	2 176,2	32,5
Résidu sec évalué	314,6	264,8	4 528,9	117,5
Résidu sec mesuré	309	260,1	4 537,6	110

\* les gaz dissous  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  ne sont pas comptés.

\*\* par transformation des hydrogénocarbonates en carbonates.

### LE TITRE HYDROTOMETRIQUE.

Le titre hydrotimétrique peut être lu sur certaines étiquettes. Il permet d'évaluer la dureté de l'eau c'est-à-dire la concentration en magnésium et calcium, cations capables de provoquer certaines réactions dues à une précipitation comme la formation de tartre, l'absence de mousse de savon et la mauvaise cuisson. Ce titre peut être mesuré par TH-métrie ou déduit des concentrations magnésiques et calciques par la relation :

$$1 \text{ degré français} = 0,2 \text{ méq/l de Mg}^{2+} \text{ ou Ca}^{2+}.$$

Ainsi pour l'eau de Volvic on a 0,52 méq/l pour le calcium et 0,50 méq/l pour le magnésium soit en tout 1,02 méq/l. Ceci permet de calculer un titre de 5,1°f alors que la valeur expérimentale indiquée sur l'étiquette est 5,2°f.

### LE CALCUL DU pH.

Comme nous l'avons vu, le pH ne peut être déduit de la simple équation d'électroneutralité de la solution. Nous allons examiner une autre méthode, pourtant simple qui permet d'obtenir la valeur du pH avec une bonne précision. Cette méthode se base sur l'observation suivante : les ions de couples acide-base faibles contenus dans ces eaux sont les cations calcium et magnésium et les anions sulfate et hydrogénocarbonate. Avec des  $pK_A$  respectifs de 12,7, 11,4 et 2 les trois premières espèces sont relativement fortes. L'ion  $HCO_3^-$ , avec un  $pK_A$  de 6,35 à 25°C est donc le seul ion vraiment faible de ces solutions alors que sa concentration est l'une des plus grandes.

L'étude de l'équilibre chimique :  $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$  peut alors permettre d'accéder à la valeur du pH. La seconde dissociation de l'acide carbonique conduisant à la formation d'ions  $CO_3^{2-}$  n'a pas à intervenir dans de telles solutions dont le pH est voisin de 7, d'ailleurs aucune des analyses ne signale la présence d'ions carbonate.

Lorsqu'il est possible de connaître la concentration en gaz carbonique libre on peut déduire le pH de la définition de la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

et un résultat plus précis peut être obtenu en utilisant les activités ioniques :

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot [H^+] \cdot a_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Les solutions étant peu concentrées, ces activités peuvent être évaluées par la formule de DEBYE-HÜCKEL :

$$\text{colog } a_X = \frac{0,5091 \cdot n_X^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + 0,3286 \cdot 10^{10} \cdot r_X \cdot \sqrt{I_c}} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

Les ions  $H^+$  et  $HCO_3^-$  de charge  $n_X + 1$  et  $-1$  ont des rayons solvatés respectifs  $r_X$  de  $9 \cdot 10^{-10}$  m et  $4 \cdot 10^{-10}$  m, valeurs extraites des tables de KIELLAND. La force ionique de la solution  $I_c$  se détermine à partir des concentrations de tous les ions :

**Tableau IV :**  
**CALCUL DU pH A PARTIR DE L'EQUILIBRE CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

	Concentrations (millimole/litre)		Force ionique (mol/l)	Activités ioniques		pH calculé		pH donné par l'analyse
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	sans les activités	avec les activités	
Vittel	6,59	0,98	0,023	0,86	0,88	7,178	7,057	7,1
Ogeu	2,90	0,21	0,00664	0,917	0,926	7,49	7,42	7,35

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i n_i^2 \cdot [X_i^{n_i}].$$

Pour les eaux de Vittel et d'Ogeu, les seules dont nous connaissions la concentration en  $\text{CO}_2$  libre, le pH calculé par la méthode que nous venons d'exposer ne diffère de la valeur expérimentale que de quelques centièmes.

### CONCLUSION.

La plupart des résultats présentés n'ont pu être obtenus qu'à partir d'analyses plus complètes que celles qu'indiquent les étiquettes. Malgré tout, les laboratoires des sociétés exploitantes que nous avons contactés nous ont communiqué des documents sans aucune difficulté et dans la plupart des cas, dès notre premier courrier.

### BIBLIOGRAPHIE

---

Sur les eaux minérales en général :

L. LEGRAND et POIRIER. — *Théorie des eaux naturelles* (Eyrolles - 1972).

Sur les méthodes d'analyse :

J. RODIER. — *L'analyse de l'eau - Eaux naturelles - Eaux résiduelles - Eau de mer* (Dunod - 1979).

*Mémento technique de l'eau* (Degremont - 1978).

Normes AFNOR NFT 90000 à NFT 90029 et NFT 90106 à 90113.

Sur les calculs de pH :

M. BERNARD et F. BUSNOT. — *Aide-mémoire Chimie Générale et Minérale - tome 1* (Dunod - 1978).

---