

Les dosages de calcium
méthodes et intercalibrations

M. HERAL, M. FEUILLET, D. RAZET

Les dosages du calcium dissous dans l'eau du bassin de Marennnes-Oléron ont mis en évidence un déficit calcique supérieur à 30% en hiver. En mai, période de forte pousse de la coquille de l'huître, on a constaté en certain secteur du bassin que 70% du calcium est consommé. Le dosage du calcium s'est de plus révélé très utile pour dégrossir les problèmes de malformations de coquilles et pour les relier avec les défauts de calcifications et avec l'apparition de poches gélatineuses.

C'est pour ces raisons que nous avons étudiés les différentes méthodes de dosages du calcium et organisé une intercalibration.

1- Laboratoires participant à l'intercalibration

- 1 Laboratoire central d'analyse IPM₃, I.S.T.P.M. Nantes Mr Thibault.
- 2 Laboratoire de la chambre d'agriculture de La Rochelle Mr Villon.
- 3 Laboratoire I.S.T.P.M. de La Rochelle Mlle Feuillet
- 4 Laboratoire I.S.T.P.M. de Nantes RNO Mr Boutier
- 5 Laboratoire I.S.T.P.M. de La Tremblade Mrs Heral et Razet
- 6 Laboratoire de géologie marine faculté des sciences de Nantes
Mr Goulean

2 - Méthodes d'analyses

Le calcium dans l'eau de mer peut être déterminé par des méthodes complexométriques, par des méthodes potentiométriques et par la spectrophotométrie d'absorption atomique :

.../...

2-1 Méthode complexométrique :

La méthode utilisée est basée sur la formation d'un complexe se constituant entre l'ion métallique (le calcium) à doser et un composé organique complexant. Le complexant le plus utilisé est l'E D T A (sel disodique de l'acide éthylène - diamino - tétraacétique).

C'est la fonction acide ^{de} ce sel non saturé qui intervient dans la réaction aussi, la formation du complexe chélaté s'accompagne-t-elle d'une libération d'H⁺ suivant l'équilibre.



C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de tamponner la réaction pour éviter la baisse de PH afin d'avoir un complexe calcoique stable.

L'utilisation de composés qui forment des complexes colorés avec le calcium permet d'effectuer un dosage volumétrique en utilisant l'indicateur coloré de la même façon que les indicateurs acides base.

Le murexide a été proposé par de Sousa (1954) comme indicateur pour la détermination du calcium dans l'eau de mer. Quoique la détermination visuelle du virage ne soit pas des plus aisée cette méthode est utilisée par les laboratoires n° 4 et 5.

Hildebrand et Reilley (1957) recommandent l'emploi du calcon tandis que Molins et Rial (1962) préfèrent la calcéine qui peut être associé au bleu de thymol, ce sont ces indicateurs que le laboratoire n° 3 a utilisé.

2-2 Méthode potentiométrique

Cette méthode dérive de la première. Le complexon EDTA forme le même complexe associé au calcium. Si une solution tamponnée à PH 10 est titrée avec une solution EDTA on peut connaître la quantité de calcium

.../...

déterminée potentiométriquement en utilisant une électrode de mercure dont le potentiel est directement lié à la concentration en agent complexant libre. L'enregistrement de la courbe sigmoïdale de titration permet de déterminer précisément le point titration. Cette méthode de dosage est employée par le laboratoire N° 6.

2-3 Dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique semble être une méthode de choix pour le dosage de tous les métaux. C'est surtout une méthode très sensible qui permet des dosages à l'état de traces mais aussi une méthode spécifique d'après son principe même. Cependant Dumur indiquent qu'un certain nombre d'anions (phosphate, sulfate, nitrate) forment avec les métaux des sels réfractaires et retardent dans la flamme la dissociation en atomes libres. Pour pallier cet effet dépresseur des anions Mitchell et Robertson (1936) ont utilisé une technique de compétition par des cations en ajoutant au liquide de dilution des ions de lanthane. Cette méthode se révèle être une méthode de choix pour le dosage du calcium d'autant que l'excès de strontium ou de lanthane n'intervient pas dans l'absorption du calcium. Les dosages par absorption atomique ont été effectués par les laboratoires 1 et 2.

3 - Description des échantillons

Les échantillons étalons ont été établis à partir d'une solution de chlorure de calcium à 500 mg/litre.

:	:	:	:	:
:	n°	1	2	6
:	:	:	:	:
:	Teneur en Ca en	:	:	:
:	mg/litre	50	125	365
:	:	:	:	:

Les échantillons 3, 4 et 5 correspondent à des prélèvements respectivement effectués en secteur océanique, dans l'estuaire externe de la Charente et au milieu du bassin de Marennes-Oléron. Les trois valeurs sont voisines de

400 mg/l. Les échantillons sont conservés à température ambiante.

4 - Méthode de traitement des résultats

Les résultats comportent, pour chaque échantillon, les indications du minimum et du maximum ainsi que la moyenne (\bar{x}), l'écart type absolu (σ) et relatif ($\sigma\%$)

$$\sigma \% = \frac{\sigma}{m} \times 100$$

De même l'écart par rapport à la valeur théorique et l'écart par rapport à la valeur moyenne est indiqué.

La reproductivité a été analysée par une méthode de calcul de l'écart type (AMINOT 1977).

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - x_2)^2}{2n}}$$

x1 et x2 sont les deux valeurs données par un même laboratoire pour les 2 échantillons de concentration très voisine, n est le nombre de couples de données.

5 Résultats

Ils sont regroupés dans les tableaux suivants :

.../...

n° de l'échantillon	labo 1	labo 2	labo 3	labo 4	labo 5	labo 6
1	48	50	66	66	49	50
2	120	126	131	135	110	124
3	391	400	418	405	370	412
4	395	400	417	419	370	418
5	391	398	420	409	382	418
6	361	354	361	374	373	-

Tableau 1 : résultats trouvés par les différents laboratoires, teneur en Ca en mg/l.

n° de l'échantillon	labo 1	labo 2	labo 3	labo 4	labo 5	labo 6
1	- 4%	+ 0%	+ 32%	+ 32%	- 2%	+ 0%
2	- 4%	+ 0,8%	+ 5%	+ 8%	- 12%	- 0,8%
3	- 2%	+ 0,2%	+ 4,7%	+ 1,5%	- 7,2%	+ 3,2%
4	- 2%	- 0,7%	+ 3,5%	+ 4%	- 8%	+ 3,7%
5	- 3%	- 1,2%	+ 4,2%	+ 1,5%	- 5%	+ 3,7%
6	- 1%	- 2,7%	+ 1%	+ 2,2%	- 2%	-

Tableau 2 : écart par rapport à la valeur théorique ou par rapport à la valeur moyenne, en pourcentage.

.../...

n° de l'échantillon	moyenne	valeur maximale	valeur minimale	écart type absolu	écart type relatif
1	54	66	48	8,7	17,4%
2	124,3	135	110	8,8	7,1%
3	399,3	418	391	17,1	4,3%
4	403,2	419	370	19,2	4,7%
5	403	418	382	15,2	3,8%
6	364,6	374	354	8,62	2,4%

Tableau 3 : données statistiques, moyenne maximum, minimum, écart type absolu et relatif.

6 - Discussion

6 - 1 La reproductibilité :

Elle est assez bonne pour l'ensemble des méthodes de dosages. L'écart entre les mesures des échantillons 4 et 5 n'est jamais supérieur à 10 mg/l. Ce qui correspond à une variation, dans le cas le moins bon de 2,5%. La reproductibilité par complexométrie ou par absorption atomique est bonne de 0 à 1%. L'écart type pour l'ensemble des valeurs et des méthodes est de 7,8 mg/l ce qui correspond à un écart type relatif de 2%.

6 - 2 Méthode de conservation des échantillons

4 échantillons ont été conservés à la lumière à 20°C, 4 échantillons sont restés à 4°C à l'obscurité et les 4 derniers ont été congelés. Les eaux avaient été auparavant filtrées sur filtre fibre de verre Whatman GFC. Les échantillons ont été stockés pendant 3 mois,

.../...

les résultats des dosages, par complexométrie, sont indiqués dans le tableau 4.

n° de l'échantillon	T = 20°C	T = 4°C	T = -20°C	écart type absolu	écart type relatif
1	387	398	278	66	18,7%
2	356	382	344	19	5,4%
3	356	378	370	11	3,0%
4	389	388	300	51	14,3%

Tableau 4 : résultats et données statistiques d'un test de conservation des échantillons.

- Il apparaît que les eaux congelées présentent des teneurs sensiblement plus basses au moins dans 3 échantillons sur 4. Ces 3 eaux congelées présentent en moyenne 80 mg/l de baisse en calcium ce qui correspond à une baisse de 20% de la valeur initiale. Il se peut que la congélation provoque la cristallisation de cristaux de carbonate de calcium et lors de la décongélation une partie de ces cristaux reste sous forme insoluble.

- Les eaux conservées au réfrigérateur présentent des teneurs les plus proches des concentrations originelles. C'est cette solution de conservation qui est à préconiser. Une conservation à la lumière et à la température du laboratoire entraîne une baisse moyenne des valeurs de 3%.

6 - 3 résultats des dosages ^{par} spectrophotométrie absorption atomique

Les résultats obtenus par cette méthode avec un apport de sels de lanthane donne des résultats très satisfaisants. L'écart par rapport à la valeur théorique ne dépasse pas 4%, il est en moyenne de 2%. Il faut cependant noter que lors de dosages de routine, nous

avons trouvé de grandes différences (20% de la valeur) entre la complexométrie et l'absorption atomique. Une explication qui peut être avancée tient dans le fait que l'intercalibration a été dosée plus précisément que lors des dosages de routine. En effet, rappelons que les échantillons, à cause de la sensibilité de l'appareil sont dilués au 1/20 ce qui peut être une source d'inexactitude non négligeable.

6 - 4 Résultats des dosages par potentiométrie

La précision des résultats est du même ordre que celle obtenue par la spectrophotométrie d'absorption atomique. Le fait que les variations de potentiel de l'électrode de mercure soit enregistré permet de déterminer graphiquement le point d'équivalence ce qui apporte une meilleure précision que la complexométrie avec un indicateur coloré.

6 - 5 Résultats des dosages par complexométrie

Il semble que pour la faible valeur de 50 mg/l la méthode ne soit point précise avec des écarts de 32% pour deux laboratoires utilisant des indicateurs colorés différents.

Dès à présent, cette méthode ne semble pas pouvoir être appliquée pour les eaux douces ni dans la partie fortement desalée des estuaires. Rappelons que GOULEAU 1975 trouve des valeurs de 20 mg/l en Vilaine, 40 mg/l dans les eaux douces du marais breton et 100 mg/l dans les eaux douces de la Baie de l'Aiguillon. En Charente, rivière qui draine de nombreux terrains calcaires, nous trouvons des résultats toujours proches de 100 mg/l.

Par contre pour les valeurs habituelles des bassins conchylicoles, de 200 à 400 mg/l, les dosages par complexométrie montrent un écart maximum de 8 % et une précision moyenne de 4 %. Cette précision peut suffire pour les milieux que nous étudions, surtout si l'on tient compte des variations et de l'hétérogénéité des différentes masses d'eau. Il n'apparaît pas de différences significatives entre les dosages effectués avec le murexide et la calcéine. Il semble donc que la technique de DE SOUSA 1954 employée entre autre par MOREAU (1970), par le RNO et par nous même, puisse être généralisée.

6 - 6 Ensemble des résultats

Après élimination des valeurs s'éloignant de plus de 20 % de la concentration de référence (50 mg/l par complexométrie) l'écart type relatif de l'ensemble des valeurs ne dépasse pas 5%, toutes méthodes de dosages confondues. Ces résultats satisfaisants permettent de pouvoir tenir compte de tous les dosages de calcium quelque soit la méthode de dosages tout en sachant qu'il ne faut pas accorder de significations aux variations inférieures à 10 %.

7 Rappel de la méthode complexométrique mise en oeuvre au laboratoire I.S.T.P.N. de La Tremblade

La technique complexométrique de DE SOUSA (1954) est la même que celle employée par Moreau, elle a été modifiée sur certains points de détails.

- Echantillon : Le dosage est effectué sur l'eau de mer filtrée sur filtre Whatman GFC. L'eau filtrée est conservée en pilluliers de verre, bouchés hermétiquement à la température de 4°C et ce jusqu'au moment du dosage.

- Etalonnage : La solution étalon est établie avec du chlorure de calcium. 1,837 g/l de chlorure de calcium correspond à une solution de 500 mg/l.

- Solutions :
EDTA : La solution de complexon est de 18,605 g/l. Pour une meilleure précision, nous avons dilué la solution titrante au 1/10.

tampon : solution de soude à 9% au 90 gr de NaOH/Litre à PH 13

murexide : broyer 200 mg de murexide dans un mortier avec 100 gr de NaCl.

.../...

- Mode opératoire

Il est nécessaire de diluer assez fortement l'eau de mer pour éviter la précipitation des alcalino-terreux lorsqu'on ajoute la soude. On ajoute approximativement 100 ml d'eau distillée. Le dosage est effectué sur 5 ml d'eau de mer mesurée à la pipette de précision.

On ajoute 10 ml de solution tampon, et avec une spatule une petite quantité de Murexide soit 0,4 g. Le murexide donne une couleur rose.

Le complexon est versé dans une burette de 25 ml graduée au 1/20. Titrer en agitant. Le virage est difficile à observer. Placer un tube au néon derrière le becher, ce qui facilite la visualisation du virage du rose au violet.

Les titrages doivent être faits au moins trois fois, le résultat est la moyenne des 3 valeurs.

- Calculs

$$\text{Ca mg/l} = \frac{n \times 500}{E}$$

ou n = volume d'EDTA

nécessaire pour doser l'échantillon.

E = volume d'EDTA

nécessaire pour l'étalonnage de la solution de 500 mg Ca/l.

Rappelons que la teneur en calcium est directement liée à la chlorinité par le rapport $\text{Ca} = 0,02133 \frac{\text{Ca}}{\text{Cl}}$

ceci permet en multipliant la teneur en Cl en mg/l par 0,02133 de connaître la teneur théorique en calcium. La différence entre la teneur dosée et la teneur théorique représente le déficit ou l'enrichissement, elle est exprimée en pourcentage.

M. HERAL

le 8/02/80

