

## MESURE DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE DANS L'EAU DE MER

par Pierre MICHEL

La mesure de la demande chimique en oxygène (D.C.O.) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate. La présence de matières organiques dans l'eau de mer est un des facteurs qui conditionnent la productivité des océans : qu'elles soient directement assimilables ou qu'elles doivent d'abord être transformées en substances nutritives par les bactéries.

Cette action bénéfique a aussi ses limites. D'une part la consommation des matières organiques reste restreinte ; quand elles dépassent un certain taux, il n'y a plus augmentation de productivité. D'autre part, l'excès de matières organiques se dégrade en consommant de l'oxygène dissous et concurrence ainsi la vie marine. Dans les cas extrêmes cet excès peut provoquer l'eutrophisation du milieu, c'est-à-dire sa dégradation pratiquement irréversible.

Enfin, les matières organiques peuvent être considérées comme indicatrices de pollution puisqu'elles accompagnent normalement les effluents urbains et la plupart des effluents industriels. Lors de l'examen physicochimique du milieu, il est donc intéressant de procéder à leur dosage.

Dans le cas des eaux douces, le problème est depuis longtemps résolu, leur dosage étant effectué en les oxydant soit par le permanganate, soit par le bichromate sulfurique. Cette dernière méthode a été normalisée <sup>(1)</sup> ; elle donne toute satisfaction pour les eaux fluviales et sert de base aux Agences financières de bassin pour le calcul des redevances.

Pour les eaux estuariennes ou océaniques, ces méthodes ne sont pas directement applicables. La présence de chlorures facilement oxydables, en quantité importante, enlève toute signification aux mesures. L'oxydation par le permanganate fut adaptée par GIRAL (1927) et GOMEZ IBANEZ (1928). L'oxydation des chlorures était alors évitée par addition de sulfate de manganèse qui en milieu peu acide, transforme le permanganate en bioxyde de manganèse qui sert d'oxydant. Mais le rendement de cette oxydation est faible et provoque un nivellement des résultats. Leur interprétation fine exigerait donc une précision qu'ils atteignent difficilement.

Certains appareils récents peuvent réaliser une analyse automatique des matières organiques dans l'eau. Il suffit d'y introduire un micro-échantillon qui est vaporisé instantanément. Les matières organiques sont alors oxydées par l'oxygène à très haute température et l'on dose par absorption infrarouge le gaz carbonique ou l'oxyde de carbone formé. La méthode est applicable à l'eau de mer. Elle résout donc de façon élégante le problème posé, mais elle est aussi très onéreuse.

Hors, de nombreux petits laboratoires côtiers, tels que les stations conchyliques, ont besoin de ces informations. Ils ont l'immense avantage de pouvoir analyser rapidement et sur place, des échantillons instables dont le traitement, par un laboratoire centralisateur plus important, ne donnerait pas entière satisfaction. Il est donc utile de mettre au point, pour cet usage, une méthode fiable permettant des dosages en série sans nécessiter d'appareillage spécial.

(1) Détermination de la demande chimique en oxygène. — Norme AFNOR T-90-101 (1969).

### Essais et considérations préliminaires.

Dans le cas des eaux douces, les normes prévoient de complexer les chlorures par 10 fois leur poids de sulfate mercurique solide et de réaliser l'oxydation par le bichromate en maintenant à ébullition pendant deux heures. Les valeurs assignées aux différents paramètres ont été largement calculées afin que l'oxydation des matières organiques soit la plus complète possible. Pour l'eau de mer, afin d'avoir une bonne oxydation sans interférence des chlorures, il convenait de déterminer pour chaque paramètre, la valeur appropriée.

Tout d'abord, les chlorures doivent être transformés en complexes stables  $HgCl^+$  ou  $HgCl_2$ . A cet effet, l'addition de sulfate mercurique solide est peu satisfaisante, car il faudrait en utiliser 10 g pour une eau de mer à 35‰, ce qui pose un problème à cause de sa faible solubilité. L'utilisation d'une solution de ce produit permet de réduire la dose tout en gardant une marge de sécurité acceptable.

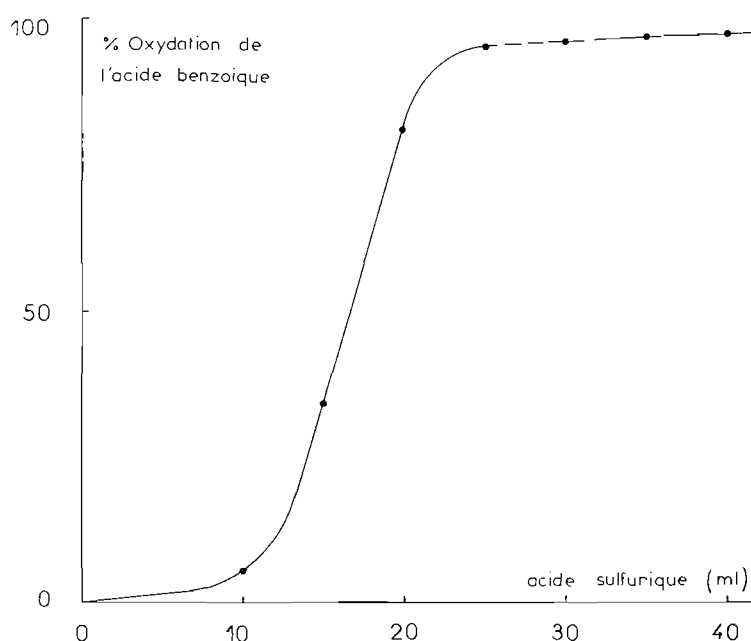


FIGURE 1.

Dans le même sens, une ébullition de deux heures favorise incontestablement l'oxydation des chlorures et n'est pas indispensable. Déjà, la dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est très exothermique et permet d'atteindre facilement 110 à 120° C. Nous avons voulu voir si cela ne suffirait pas à une bonne oxydation. Les rendements mesurés pour une solution d'acide benzoïque (fig. 1) montrent qu'il est possible d'atteindre ce but en choisissant soigneusement les proportions.

Enfin, le taux de matières organiques en eau de mer est peu élevé, nous avons donc pu modifier la gamme classique 0-100 mg de DCO et la ramener à 0-200 mg. Ceci améliore la précision relative des mesures aux basses concentrations, tout en restant largement suffisant même pour une eau de mer très polluée.

### Description de la méthode.

#### 1. - Principe.

Les matières organiques sont oxydées en milieu sulfurique par un excès de bichromate. La DCO correspond à la fraction qui a été consommée. Elle s'exprime en mg d' $O_2$ .

## 2. - Réactifs.

Acide sulfurique pour analyses ( $d = 1,84$ ) Merck,  
Sulfate mercurique purifié (Prolabo),  
Sulfate d'argent pour analyses (Prolabo),  
O-Phénantroline ferreuse 0,0025 N,

*Solution oxydante* 0,025 N.

Dans 750 ml d'eau distillée, verser 125 ml d'acide sulfurique puis y dissoudre à ébullition 100 g de sulfate mercurique et 1 g de sulfate d'argent. Après refroidissement, transférer la solution dans une fiole jaugée, y dissoudre 1,226 g de bichromate de potassium et compléter à 1 litre par de l'eau distillée.

*Solution titrante* 0,05 N.

Dissoudre 9,8 g de sulfate de fer et d'ammonium dans de l'eau distillée. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique puis compléter à 1 litre. Après quelques jours, il faut vérifier le titre de cette solution.

## 3. - Matériel.

Burette de 10 ml graduée au  $1/20^{\circ}$ , erlenmeyers de 150 ou 200 ml, pipettes jaugées de 10 ml, pipette jaugée de 25 ml.

## 4. - Mode opératoire.

Laisser l'échantillon décanter pendant 2 heures. Prélevez ensuite 10 ml dans un erlenmeyer puis en agitant constamment ajouter successivement 10 ml de solution oxydante et 25 ml d'acide sulfurique. Laisser l'oxydation se poursuivre pendant 20 minutes. Ajouter alors 100 ml d'eau distillée. Titrer l'excès de bichromate en présence d'orthophénantroline ferreuse (la meilleure précision est obtenue avec une seule goutte).

Réaliser un essai à blanc en remplaçant l'échantillon par 10 ml d'eau distillée.

S'il faut  $n$  ml de solution titrante pour doser le bichromate excédentaire avec l'échantillon et  $N$  ml dans le cas de l'essai à blanc, le résultat sera :

$$\text{DCO} = 20 (N - n) \quad \text{mg/l d'O}_2.$$

## Remarques.

a) Quand on ajoute la solution oxydante il se forme un précipité de chlorure d'argent. Ce précipité se dissout très facilement lors de l'addition de l'acide sulfurique. Dans le cas contraire, les chlorures sont insuffisamment complexés.

b) L'acide sulfurique contient une proportion importante et non reproductible de substances oxydables dans les conditions du test. Il faut donc utiliser un acide de bonne qualité et réaliser chaque série avec un essai à blanc en utilisant le même flacon d'acide homogénéisé. Sinon, il peut introduire une erreur supérieure à 10 mg d'O<sub>2</sub>.

## Discussion des résultats.

Il a fallu réaliser plusieurs séries d'essais pour tester cette méthode. D'abord sur des solutions synthétiques pour vérifier sa reproductibilité, sa précision et l'absence d'interférences. Puis, sur des échantillons prélevés en divers points des côtes de France afin de donner un aperçu de l'échelle des résultats possibles.

### 1. - Valeur de la méthode.

Il importait d'abord de vérifier qu'elle soit libre d'interférences. Nous avons fait pour cela un dosage sur une solution contenant 30 g de chlorure de sodium fondu, dans de l'eau bidistillée. L'influence des chlorures sur le dosage est alors de 0,7 mg d'O<sub>2</sub>. Les eaux polluées ont une DCO suffisamment élevée pour que cette interférence soit négligeable. De plus si l'on opère constamment en eau de mer, cette erreur va toujours dans le même sens et a tendance à s'annuler.

Le rendement d'oxydation dépend essentiellement de la nature des matières organiques. Il est bien connu que toutes ne s'oxydent pas avec la même facilité. Nous avons mesuré ce rende-

ment avec cinq produits choisis pour leur diversité fonctionnelle, mis en surcharge dans une eau de mer à 32 ‰ prélevée très au large des côtes. Pour chaque produit, 10 essais ont été réalisés, ce qui a permis de vérifier la reproductibilité des mesures. Les résultats exposés dans le tableau 1 permettent de conclure que l'oxydation est le plus souvent satisfaisante. Dans le cas de l'acide butyrique toutefois le rendement est plus faible mais on connaît la difficulté d'oxyder par voie chimique les radicaux alcoyles.

	nombre d'essais	D C O trouvée	D C O due à la surcharge	D C O théorique	rendement
Eau de mer à 32 ‰	10	3,2 ± 0,3			
Eau de mer à 32 ‰ + 72 mg/l d'acide benzoïque	10	137,3 ± 0,3	134,1	141,5	94,8 %
Eau de mer à 32 ‰ + 78 mg/l d'acide phtalique	10	110,4 ± 0,4	107,2	112,7	95,1 %
Eau de mer à 32 ‰ + 92 mg/l de glucose	10	106,1 ± 0,4	102,9	104,5	98,5 %
Eau de mer à 32 ‰ + 52 mg/l d'acide butyrique	10	45,5 ± 0,4	42,3	94,5	44,8 %
Eau de mer à 32 ‰ + 52 mg/l de tryptophane	10	91,0 ± 0,4	87,8	105,0	83,6 %

TABLEAU 1

La reproductibilité des mesures est elle aussi excellente. Dans de bonnes conditions, elle est inférieure à 1 mg. Cependant il serait hasardeux de vouloir tirer des conclusions quand les différences entre les échantillons ne dépassent pas 2 à 3 mg/l.

## 2. - Echelle de valeurs pour les eaux côtières.

Afin de voir quelles pouvaient être les variations naturelles, nous avons procédé à quelques analyses qui peuvent donner une idée des résultats possibles. A chaque station les prélèvements ont été faits en surface, à mi-profondeur et au fond. Les échantillons sont repérés respectivement par les lettres S, M ou F.

Les stations de référence sont les suivantes :

station I La Tremblade (Seudre), station II La Tremblade (Pte de Mençon), station III estuaire de Loire (Bouée 12), station IV estuaire de Loire (Bouée 1 bis), station V estuaire de Seine (Bouée 20), station VI rade de Brest (Pointe du Portzic).

Les résultats indiqués dans le tableau 2 situent à peu près la gamme des valeurs auxquelles on peut s'attendre dans la plupart des cas, les sites représentés étant très différents. Bien entendu, ces valeurs sont seulement indicatives puisqu'elles n'ont pas été répétées dans le temps. Chaque site a un taux moyen de matières organiques probablement différent des valeurs que nous donnons. Il existe très certainement de très fortes variations locales en fonction de la météorologie, de la marée et du débit des fleuves. L'influence des pollutions ne pourra donc être déterminée qu'après avoir étudié localement l'importance de ces divers paramètres.

La préparation des échantillons est aussi très importante. Si la mesure est effectuée sur l'eau brute, la reproductibilité des mesures est moins bonne et les résultats sont beaucoup plus sujets aux variations de l'état de la mer. Pour éviter cet inconvénient, il est possible soit de

filtrer l'échantillon, soit de le laisser décanter. La filtration sur papier est à proscrire car elle introduit certaines matières organiques en solution et en adsorbe d'autres. L'utilisation de filtres millipores 0,45 microns donne des résultats assez semblables à une décantation de 2 heures (tabl. 2) ; il faut remarquer cependant que la décantation est plus simple à réaliser. Étant donné sa normalisation dans la méthode standard, nous l'avons retenue pour le cas présent.

Stations	Salinité	DCO		
		Eau brute	Eau décantée 2 H	Eau filtrée millipore 45 $\mu$
I. S.	25,2	21,3	16,1	15,9
I. M.	28,7	21,0	15,8	15,7
I. F.	29,0	27,1	16,9	16,5
II. S.	29,8	18,2	15,3	15,3
II. M.	30,2	17,7	13,1	12,9
II. F.	26,0	19,1	12,8	12,4
III. S.	14,6	12,7	10,6	10,7
III. M.	22,4	12,1	9,5	9,6
III. F.	27,6	12,0	9,6	9,6
IV. S.	20,5	7,7	7,4	7,4
IV. M.	28,2	9,9	7,7	7,4
IV. F.	28,2	9,3	7,4	7,1
V. S.	16,6	27,7	15,3	15,1
V. M.	21,8	27,3	15,3	15,1
V. F.	23,1	27,4	15,8	15,7
VI. S.	32,0	15,7	13,4	13,1
VI. M.	32,0	9,2	6,3	6,6
VI. F.	32,0	7,5	6,2	6,3

TABLE. 2. — Toutes les DCO indiquées ci-dessus sont une moyenne de 3 mesures faites sur le même échantillon.

### Applications aux pollutions.

On dispose de peu d'informations sur le taux de matières organiques en milieu marin. Les plus nombreuses concernent le milieu conchylicole. Dans ce cas, il serait bon de préciser quelles sont les conditions physicochimiques les plus souhaitables. Il semble en tout cas qu'une eau de mer ayant une DCO supérieure à 25-30 mg/l soit peu propice à la conchyliculture.

La mesure de la demande chimique en oxygène est également utilisable pour déceler les pollutions locales et en suivre les variations dans le temps et dans l'espace. Pour réduire l'incertitude due aux variations extérieures, il est souhaitable de faire, dans le même temps, plusieurs prélèvements répartis au mieux dans l'espace ; il est plus facile ainsi de faire apparaître les zones anormalement polluées par rapport à leur environnement.

### BIBLIOGRAPHIE

- GIRAL (J.), 1927. — Rapport sur la matière organique de l'eau de mer. — *Comm. int. Explor. sci. Mer Médit., Rapp. et P.V.*, 2.  
 GOMEZ IBANEZ (O.), 1928. — Determinacion de la materia organica contenida en agua del mar. — *Notas y Resumenes*, 2 (4).