

00

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PECHES MARITIMES
rue de l'Île d'Yeu
B. P. n° 1049
44037 NANTES CEDEX

IPM.3 Pollutions

ETUDE CRITIQUE DES TECHNIQUES D'ANALYSE

UTILISEES POUR LA MESURE DES POLLUTIONS

EN MILIEU MARIN

Paramètres physicochimiques

par

Pierre MICHEL

NANTES, juillet 1975

ETUDE CRITIQUE DES TECHNIQUES D'ANALYSE
UTILISEES POUR LA MESURE DES POLLUTIONS
EN MILIEU MARIN

Paramètres physicochimiques

par

Pierre MICHEL

S O M M A I R E

- - - - -

1ère PARTIE - PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES

- - - - -

1. MESURE DE LA TEMPERATURE	2
2. MESURE DU pH	2
2.1. Bibliographie	2
2.2. Mode opératoire	3
2.3. Discussion	4
3. SALINITE	4
3.1. Bibliographie	4
3.2. Mode opératoire	5
3.2.1. Méthode au nitrate d'argent	5
3.2.2. Mesure par conductimétrie	6
3.3. Discussion.....	6
4. MESURE DE L'OXYGENE DISSOUS	7
4.1. Bibliographie	7
4.2. Mode opératoire	9
4.2.1. Méthode de WINKLER	9
4.2.1.1. Réactifs	9
4.2.1.2. Echantillonnage	9
4.2.1.3. Titrage	10
4.2.1.4. Détermination du blanc et étalonnage de thiosulfate	10
4.2.1.5. Résultats	10
4.2.2. Méthode électrométrique	11
4.2.2.1. Etalonnage	11
4.2.2.2. Mesure	11
4.2.2.3. Résultats	11
4.3. Discussion	11
5. NITRITES	12
5.1. Bibliographie	12
5.2. Mode opératoire	13
5.2.1. Conservation des échantillons	13
5.2.2. Réactifs	13
5.2.3. Analyse	13
5.3. Discussion	14

./....

6. NITRATES	14
6.1. Bibliographie	14
6.2. Mode opératoire	15
6.3. Discussion	15
7. AMMONIAQUE	15
7.1. Bibliographie	15
7.2. Mode opératoire	16
7.2.1. Réactifs	16
7.2.2. Analyse	16
7.2.3. Conservation des échantillons	16
7.3. Discussion	17
8. PHOSPHATES	17
8.1. Bibliographie	17
8.2. Mode opératoire	18
8.2.1. Conservation des échantillons	18
8.2.2. Réactifs	18
8.2.3. Analyse	18
8.3. Discussion	18
9. MATIERES EN SUSPENSION	19
10. MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES	19
10.1. Bibliographie	19
10.2. Mode opératoire	20
10.2.1. Principe	20
10.2.2. Réactifs	20
10.2.3. Analyse	20
10.2.4. Remarques	21
10.3. Discussion	21
11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	22

1ère PARTIE - PARAMETRES PHYSICOCHEMQUES

INTRODUCTION

— Les études écologiques en milieu marin ont montré que la vie dépend en premier lieu d'une série de facteurs : salinité, température, oxygène dissous, sels nutritifs. L'importance de ces facteurs a suscité dès l'origine la mise au point de techniques analytiques dont certaines, bien qu'un peu désuètes, sont toujours en usage. —

L'océanographie est par nature internationale et l'usage s'est établi de mettre en commun les résultats des campagnes menées par les différents pays, ce qui a fait apparaître la nécessité de normaliser les méthodes. Cela explique que les travaux publiés dans la littérature spécialisée traitent le plus souvent d'améliorations d'une technique déjà universellement reconnue pour en améliorer la précision ou la facilité de mise en oeuvre. Le degré de perfection déjà atteint laisse peu de place aux méthodes nouvelles qui ne peuvent remplacer une normalisation déjà acquise qu'en faisant la preuve de qualités au moins égales.

Aux difficultés analytiques que pose déjà l'océanographie classique, on doit ajouter pour les eaux littorales les difficultés liées à la grande amplitude des phénomènes à mesurer et à l'influence des variations de salinité sur la plupart des autres mesures. Cela est particulièrement vrai dans les zones d'estuaires qui sont des domaines privilégiés pour les cultures marines.

A l'inverse, cette variabilité des paramètres à mesurer permet souvent de se satisfaire d'une précision moindre que pour l'océanographie du large.

1. MESURE DE LA TEMPERATURE

La température de l'eau de mer est mesurée classiquement à l'aide de thermomètres à renversement, immergés à la profondeur voulue, qui permettent une précision de 1/100e de degré.

Dans le cas des eaux littorales peu profondes, on peut se contenter de prélever un échantillon d'eau assez important pour que les variations thermiques soient négligeables et mesurer immédiatement la température à l'aide d'un thermomètre à mercure au 1/10e.

Par ailleurs, l'utilisation d'appareils électriques équipés de sondes à thermistances permet, après étalonnage par comparaison avec un thermomètre à mercure, de faire des mesures en continu de la température avec une précision qui atteint facilement 1/10e de °C. D'autres sondes de ce type sont disponibles en océanographie qui ont une précision de l'ordre de 1/100e de °C, mais leur coût est bien plus élevé et leur utilisation ne se justifie pas pour les eaux littorales.

2. MESURE DU pH

2.1. Bibliographie

Nous ne citerons que pour mémoire, la mesure colorimétrique du pH en eau de mer (1). Maintenant tous les laboratoires disposent en effet de pH-mètres. L'utilisation de ces appareils pour l'eau de mer est décrite dans la littérature (2-3-4). Dans les travaux récents, mentionnons l'excellente étude faite par GIESKES et al (5) pour la mer Baltique qui situe le problème de façon très précise.

Avec de très bons appareils de mesure, on n'atteint une précision de l'ordre de $\pm 0,02$ unité pH qu'en prenant d'importantes précautions :

- au moment de l'échantillonnage pour éviter les contaminations par le CO₂ de l'air,
- pour la calibration de l'appareil avec des étalons très précis,

./....

- pour la mesure elle-même en enceinte thermostatée,
- enfin, en rapportant la mesure à la température in situ.

Il ne semble pas que cette précision difficile à obtenir soit nécessaire pour le contrôle de la qualité du milieu marin. La méthode que nous proposons a une précision de l'ordre de 0,1 unité pH mais sa mise en oeuvre est plus aisée.

2.2. Mode opératoire

Matériel

pH mètre de bonne qualité gradué au moins en 0,1 unité pH et assorti d'une compensation de température manuelle ou automatique.

Etalons

Des solutions prêtes à l'emploi sont disponibles dans le commerce (e.g. Titrisols Merk). L'étalonnage doit être fait en deux points : pH 7 et pH 8.

Mesure

L'électrode doit être rincée à l'eau distillée puis avec l'échantillon à mesurer. L'échantillon doit être agité doucement jusqu'à stabilité de l'indication de l'appareil. La température est alors mesurée et une correction éventuellement faite.

Résultats

Le pH est alors exprimé \pm 0,1 unité. Il peut être rapporté à la température "in situ" par la formule :

$$pH_{t_1} = pH_{t_2} + 0,0118 (t_2 - t_1)$$

t1 = température "in situ"

t2 = température de mesure

Il peut aussi être exprimé sans correction avec indication de la température de mesure.

•/.....

2.3. Discussion

La mesure électrométrique du pH avec une précision de 0,1 unité ne pose pas de problème particulier et semble suffisante dans la plupart des cas. Elle rend possible "in situ" la mesure continue dans le temps et l'espace.

Si une précision supérieure est nécessaire, il est recommandé de se reporter à l'étude de GIESKES et al (5). Rappelons seulement que la qualité électronique d'un appareil de mesure ne suffit pas à garantir une précision équivalente. Cette précision est surtout liée à un mode opératoire rigoureux.

3. SALINITE

3.1. Bibliographie

La salinité est par définition le poids en grammes de sels dissous dans un kilogramme d'eau de mer. Les sels dissous comprennent un certain nombre d'ions dont les proportions relatives restent pratiquement les mêmes dans tout l'océan. En raison de la large prédominance des chlorures parmi eux et de l'aisance avec laquelle ils peuvent être déterminés, les océanographes se sont longtemps bornés à doser les halogénures. Afin de faciliter la collaboration internationale pour la connaissance des océans, KNUDSEN a proposé que l'étalonnage soit effectué par référence à l'eau de mer normale de Copenhague, solution étalon dont la chlorinité est connue avec précision. La salinité peut en être déduite par la relation de KNUDSEN

$$S \text{ ‰} = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl } \text{ ‰}$$

L'océanographie physique nécessite la connaissance de la salinité avec une précision meilleure que 0,01 ‰. C'est pourquoi on trouve dans la littérature, des méthodes très précises permettant de mesurer la salinité par le nitrate d'argent (6, 7, 8, 9, 10, 11). Ces méthodes ne sont plus utilisées aujourd'hui parce que les mesures précises de salinité sont plus aisément obtenues à partir de la conductivité qui permet une précision de 0,001 ‰.

./....

Nous proposerons cependant la méthode simplifiée décrite par HARVEY (8) qui permet une précision de 0,1 ‰ souvent suffisante dans les études de qualité des eaux littorales.

La conductivité peut aussi être mesurée globalement par conductimétrie. Ici encore, pour éviter les dérivés systématiques des mesures faites par des laboratoires différents, les mesures sont faites par référence à l'eau normale de Copenhague.

RILEY et SKIRROW (13) ont réalisé une bonne étude des matériels disponibles pour cette mesure de conductivité. Rappelons à titre d'exemple que au voisinage de 35 ‰, pour obtenir une précision de 0,001 ‰ il faut mesurer la conductivité avec une précision de $1/40000$ e et qu'il suffit d'une variation de 0,001° C pour que cette variation de conductivité soit atteinte. Certains appareils sont gradués directement en salinité.

3.2. Mode opératoire

3.2.1. Méthode au nitrate d'argent

Matériel

Un burette de 40 ml graduée en 1/10e

Réactifs

Solution de nitrate d'argent contenant 27,25 g d'AgNO₃ pour un litre de solution.

Solution de chromate de potassium à 3,5 g/l.

Conservation des échantillons

Les prélèvements doivent être transférés sans délais dans des flacons hermétiques empêchant toute évaporation. Ils doivent être déposés plusieurs heures à l'avance dans la pièce où seront effectuées les mesures afin d'atteindre l'équilibre thermique et ainsi de réduire les erreurs volumétriques. Les échantillons doivent être analysés dans l'heure qui suit l'ouverture.

Etalonnage

La solution de nitrate d'argent doit être ajustée avec l'étalon de Copenhague de telle façon que lorsque la prise d'essai est de 10 ml, un ml d'AgNO₃ versé corresponde à une salinité de 1‰.

./....

Résultats

Si la salinité se situe entre 32 et 38 ‰, aucune correction n'est nécessaire et la valeur lue sur la burette correspond à la salinité. En dessous de 32 ‰, la variation de densité rend nécessaire l'utilisation de la table de correction de HARVEY.

3.2.2. Mesure par conductimétrie

Elle diffère selon les appareils. Il faut donc se rapporter strictement au mode opératoire donné par les constructeurs, sans oublier toutefois qu'il est impératif de se rapporter à l'eau de mer normale de Copenhague.

3.3. Discussion

La mesure de la salinité des eaux littorales dans un souci de contrôle de la qualité ne justifie pas une précision supérieure à 0,1 ‰.

Dans ce cadre, on dispose de deux méthodes éprouvées : mesure chimique ou mesure par conductimétrie. La première ne nécessite pas de matériel coûteux mais elle nécessite davantage de temps et d'attention de la part de l'opérateur. La seconde est relativement aisée si l'on s'en tient à une précision de 0,1 ‰. Toutefois elle nécessite un appareillage relativement important et il reste nécessaire de vérifier souvent que la précision lue sur l'appareil correspond bien à une réalité pratique. Si on se limite pour les autres, il faut transformer la conductivité en salinité en utilisant des tables de conversion (12).

Les meilleurs salinomètres utilisent des cellules à induction dans lesquels le problème de polarisation des électrodes n'existe pas et les salissures ont une moins grande importance. Ces cellules peuvent être placées dans des enceintes thermostatées COX (15) (16), ou disposer d'une compensation de température par thermistance, cependant la correction obtenue n'est précise que pour de faibles gammes de température.

Sans qu'il soit utile de décrire précisément toutes les diverses réalisations disponibles on peut affirmer qu'il existe sur le marché deux classes d'appareils qui selon la qualité de l'électronique et de la cellule de mesure permettent d'atteindre respectivement une précision de 0,001 ‰.

ou de 0,1 ‰. Le coût de ces appareils est en relation directe avec leur précision. L'utilisation pour des mesures de salinité de petits conductimètres à électrodes classiques ne donne pas de résultats satisfaisants à quelques mesures ponctuelles, la méthode chimique est suffisante. Par contre, pour un nombre d'analyses atteignant quelques centaines par an, l'achat d'un salinomètre constitue une solution économique.

Notons que certains salinomètres sont équipés de sondes pour effectuer les mesures "in situ". Ils permettent alors la mesure en continu dans le temps et dans l'espace.

Enfin, s'il existe également des salinomètres de grande précision (0,001 ‰) pour les mesures au laboratoire aussi bien qu'in situ, il faut noter que leur prix est en relation directe avec leur précision et que de ce fait, leur utilisation pour les mesures de qualité des eaux littorales n'est pas justifiée.

4. MESURE DE L'OXYGENE DISSOUS

4.1. Bibliographie

L'oxygène dissous peut être dosé par voie chimique par la méthode de WINKLER (1888). Le principe est le suivant :

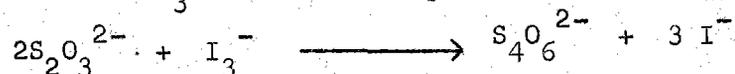
Des ions manganoux sont précipités en milieu alcalin formant un hydroxyde manganoux. Celui-ci est oxydé par l'oxygène dissous



Cet hydroxyde est dissous en milieu acide et réduit par I^-



Les ions I_3^- sont mesurés par titration avec du thiosulfate



* Les détails de manipulation ont une grande importance pour obtenir des résultats de qualité. C'est pourquoi de nombreuses variantes sont décrites dans la littérature (17 à 30). Les modes opératoires décrits par CARRITT et CARPENTER (23) ou STRICKLAND et PARSONS (28) sont très précis et peuvent être utilisés directement. La méthode que nous proposerons

ci-après n'en diffère pas essentiellement. La modification apportée par CARLBERG (1972) : addition d' NaN_3 est intéressante lorsque des nitrites sont présents en quantité importante comme en mer Baltique mais aussi dans certaines zones littorales.

L'oxygène dissous peut aussi être mesuré "in situ" ou au laboratoire au moyen d'électrodes à membranes de type polarographique (32) ou galvanique (33) (34). De nombreuses électrodes sont commercialisées sous diverses formes.

Tous ces instruments fournissent un "courant de diffusion" en relation linéaire avec la concentration en oxygène dissous. Ce courant peut être converti en unités de concentration par calibration.

Les électrodes à membranes ont un fort coefficient de température qui est dû en grande partie aux changements de perméabilité des membranes (33) (34). Ce coefficient change avec la membrane et de ce fait ne peut être corrigé automatiquement que de façon approximative au moyen de thermistances (32).

La réponse des électrodes dépend également de la force ionique des solutions et donc de la salinité qui peut varier très fortement dans les zones littorales ou estuariennes (32 - 33 - 34). Il est donc indispensable d'effectuer les corrections qui s'imposent au moyen d'abaques généralement fournis par les constructeurs.

Enfin, les électrodes à membranes sont rapidement hors d'usage en présence d'hydrogène sulfuré ou de matériaux huileux.

Les taux de saturation en oxygène doivent maintenant être calculés à l'aide des tables internationales publiées par le N.I.O. et l'U.N.E.S.C.O. en 1973 (31). Ces tables sont très proches de celles de CARPENTER (24).

Les résultats sont habituellement exprimés en Cm^3/dm^3 STP. La précision optimale sur le terrain est de 0,03 à 0,05 Cm^3/dm^3 . En fait, l'utilisation des taux de saturation est beaucoup plus significative de la qualité de l'eau.

4.2. Mode opératoire

4.2.1. Méthode de WINKLER

4.2.1.1. Réactifs

Sulfate de manganèse : 400 g de $Mn SO_4 \cdot 2 H_2O$ ou l'équivalent pour un litre de solution.

Solution alcaline : 500 g de NaOH et 300 g de KI pour un litre de solution.

Solution acide : solution sulfurique au demi.

Solution d'iodate N/100 : 0,3567 g de KIO_3 sec pour un litre de solution.

Indicateur coloré : on peut utiliser une solution d'amidon à 2 % mais il est préférable de prendre du Thiodène qui permet d'apprécier plus facilement la fin du titrage.

4.2.1.2. Echantillonnage

L'échantillon est prélevé directement à partir de la bouteille de prélèvement.

Il est transféré dans un flacon à rodage de 250 ml à l'aide d'un tube en caoutchouc plongeant jusqu'au fond, sans introduire de bulles d'air. Le flacon est rempli. Laisser déborder une quantité d'eau équivalente au volume du flacon.

Ajouter alors immédiatement 1 ml de solution de sulfate de manganèse, puis 1 ml de solution alcaline.

Agiter vigoureusement. Laisser reposer. Agiter de nouveau.

Remarque

Cette opération doit être effectuée sur les lieux de prélèvement. La suite de la manipulation peut être poursuivie plus tard. Maintenir les flacons immergés dans l'eau et à l'abri de la lumière.

./....

4.2.1.3. Titrage

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique, reboucher (sans introduire de bulles) et agiter jusqu'à dissolution du précipité.

Prélever 50 ml du flacon à l'aide d'une pipette.

Titrer au thiosulfate en présence d'indicateur avec une burette automatique de 10 ml graduée en 1/100e.

4.2.1.4. Détermination du blanc et étalonnage de thiosulfate

Remplir un flacon à prélèvement d'eau de mer ou d'eau distillée. Ajouter 1 ml d'acide sulfurique, puis 1 ml de solution alcaline. Mélanger vigoureusement. Ajouter 1 ml de solution de manganèse. Mélanger vigoureusement. Prélever plusieurs échantillons de 50 ml à la pipette.

a) Détermination du blanc

Sur un échantillon de 50 ml poursuivre immédiatement la titration par le thiosulfate.

Le blanc doit être entrepris pour chaque stock de réactif.

Il doit être inférieur à 0,1 ml.

b) Etalonnage du thiosulfate

A un autre échantillon de 50 ml ajouter 5 ml de solution étalon de KIO_3 0,01N. Laisser la réaction se poursuivre à l'obscurité entre 2 à 5 minutes. Titrer par le thiosulfate. Soit V_2 le volume versé. La normalité de la solution de thiosulfate est alors :

$$N = \frac{5}{V_2} \cdot 0,01$$

4.2.1.5. Résultats

Dans les conditions normales de température et de pression, 1 ml de thiosulfate correspond à $\frac{5600 N}{50} \text{ cm}^3 \text{ d'O}_2/\text{dm}^3$. En fait il y a lieu d'apporter une correction de dilution due au volume des réactifs ajoutés. Si v est le volume du flacon échantillon :

$$1 \text{ ml de thiosulfate} = \frac{5600 N}{50} \cdot \frac{v}{v-2} \text{ cm}^3 \text{ d'O}_2/\text{dm}^3$$

./....

4.2.2. Méthode électrométrique

4.2.2.1. Etalonnage

Quelques soient les appareils utilisés, un étalonnage fréquent est toujours nécessaire. Le zéro doit être réglé dans une solution contenant un excès de sulfite de sodium et des traces de CoCl_2 . Le coefficient de réponse de l'électrode peut être déterminé au moyen d'une eau distillée ou d'une eau de mer propre dans laquelle la teneur en oxygène dissous a été mesurée par la méthode WINKLER.

4.2.2.2. Mesure

La mesure se fait simplement par immersion de l'électrode soit "in situ" soit dans un échantillon prélevé. Il est indispensable d'assurer une circulation suffisante de l'eau au niveau de la membrane pour éviter des résultats erratiques. Quelques constructeurs prévoient un système d'agitation associé à l'électrode.

4.2.2.3. Résultats

Les résultats peuvent être lus sur l'appareil, directement dans l'unité choisie, sous réserve des corrections de température et de salinité indispensables et d'une calibration fréquente.

4.3. Discussion

La méthode WINKLER pour la mesure de l'oxygène dissous est une méthode précise puisque dans les conditions optimales de travail l'erreur ne dépasse pas 0,5 % de la mesure.

La mesure de l'oxygène dissous ne nécessite pas de correction de température et de salinité. Celles-ci n'interviennent que pour le calcul des taux de saturation.

C'est une méthode simple bien que nécessitant des précautions élémentaires.

./.....

Elle ne nécessite pas de matériel coûteux et la burette automatique au 1/100e préconisée dans la méthode peut à la rigueur être remplacée par une burette classique au 1/20e.

Son seul inconvénient est de nécessiter une préparation d'échantillon sur les lieux de prélèvement.

La méthode WINKLER est la méthode de référence internationale. Elle est utilisée par tous les laboratoires.

Les électrodes à membranes pour la mesure de l'oxygène dissous permettent des résultats précis sous réserve des soins apportés à la calibration et aux corrections de température et de salinité. Elles permettent la mesure in situ continue dans l'espace et dans le temps.

Si la lecture directe de concentration en oxygène dissous sur un cadran peut paraître séduisante, il faut remarquer que cette indication perd de sa valeur surtout en zone littorale où la température et la salinité sont très fluctuantes si des systèmes très complexes et coûteux, ne font pas simultanément la correction nécessaire.

Notons enfin que le temps nécessaire à la calibration, et la nécessité de se référer à la méthode WINKLER limitent l'intérêt de la méthode pour les mesures ponctuelles et la réservent à des études plus complètes nécessitant des mesures continues.

5. NITRITES

5.1. Bibliographie

Les nitrites sont toujours dosés dans les eaux naturelles par spectrophotométrie après formation d'un composé diazoïque. Le procédé de GRIESS-ILOSVAY utilisant comme réactifs l'acide sulfamique et l' α -naphty-

lamine n'est plus guère utilisé. On utilise maintenant la sulfamilamide et la N-Naphtyléthylène diamine (36 à 40) dont la réaction est plus rapide, plus sensible et moins dépendante de la salinité.

Le mode opératoire décrit par BENDSCHNEIDER et ROBINSON (37) et repris sans modification essentielle par STRICKLAND et PARSONS (38) MARTIN (39) et CARLBERG (40) est utilisable directement. Nous en donnerons ici l'essentiel.

5.2. Mode opératoire

5.2.1. Conservation des échantillons

Les échantillons conservés à température ambiante et à l'abri de la lumière sont stables 5 à 10 heures. Ils doivent être congelés en cas de conservation plus longue. Cependant un stockage prolongé n'est pas recommandé.

5.2.2. Réactifs

Solution de sulfamilamide

- sulfamilamide p. a.	2,5 g
- acide chlorhydrique	35 ml
- eau distillée Q S P	250 ml

Cette solution est stable plusieurs mois.

Solution de N-(1 naphtyl)éthylène diamine

- $C_{12}H_4Ne$, 2 HCl p. a.	0,25 g
- eau distillée Q S P	250 ml

Cette solution doit être conservée en flacon noir de préférence au réfrigérateur. Elle doit être renouvelée chaque mois.

5.2.3. Analyse

A 50 ml d'échantillon, ajouter 1 ml de sulfamilamide. Agiter et laisser réagir 2 mn puis ajouter 1 ml de N(1 naphtyl) éthylène diamine et mélanger aussitôt. La coloration est totale après 10 mn et la mesure peut alors être faite à 543 nm sur un spectrophotomètre après étalonnage.

./....

5.3. Discussion

Cette méthode permet la mesure des nitrites avec une sensibilité convenable en eau de mer.

Elle peut être mise en oeuvre manuellement dans tout laboratoire disposant d'un spectrophotomètre pour l'absorption dans le visible. Elle peut aussi être réalisée automatiquement à l'aide d'appareils de type séquentiels ou à flux continus qui permettent une capacité analytique de plusieurs dizaines d'échantillons par heure. La méthode de base reste la même. Elle est universellement reconnue dans les laboratoires océanographiques.

6. NITRATES

6.1. Bibliographie

Les nitrates en eau de mer peuvent être dosés par polarographie (41) mais la mise en oeuvre correcte de cette méthode est fort compliquée. L'utilisation d'électrodes spécifiques ne permet pas une sensibilité suffisante et de nombreux ions présents dans l'eau de mer interfèrent (42).

Il serait également possible de faire une détermination colorimétrique directe ; HENRIKSEN (44) rappelle les produits utilisables à cet effet : acide phénol disulphonique, diphénylbenzidine, diphénylamine, résorcinol, xylénol, brucine etc... mais les réactions sont délicates et trop peu sensibles.

Le procédé généralement utilisé actuellement consiste à réduire les nitrates en nitrites et à doser ceux-ci après diazotation.

Un premier procédé de réduction en phase homogène par l'hydrazine en présence de cuivre et en présence d'un tampon phénate (pH = 9,6) a été décrit par MULLIN et RILEY. Les inconvénients de cette méthode : durée (24 h) influence de la salinité, et mauvaise reproductibilité ont été réduits par HENRIKSEN (44) en utilisant un analyseur à flux continu avec réduction à 70° C.

Le second procédé de réduction par un métal a évolué dans les vingt dernières années. Le zinc (45) a été abandonné pour le cadmium (46 à 51). Les procédés les plus récents utilisent des colonnes cadmium - cuivre avec un tampon $\text{NH}_4 \text{Cl}/\text{NH}_4 \text{OH}$. La réduction est rapide et le rendement atteint 100 %. De grandes précautions sont cependant indispensables pour préparer et maintenir les colonnes en bon état.

6.2. Mode opératoire

Le mode opératoire décrit par STRICKLAND et PARSONS (49) ou par CARLBERG (51) est directement utilisable pour la mesure des nitrates en eau de mer. Il ne peut être résumé sans perdre toute signification. Nous noterons seulement qu'après fixation du pH de l'échantillon à l'aide d'un tampon $\text{NH}_4 \text{Cl}/\text{NH}_4 \text{OH}$, les nitrates sont réduits en nitrites par percolation sur une colonne Cd/Cu. Les nitrites sont ensuite dosés par colorimétrie comme il est indiqué précédemment.

6.3. Discussion

La mesure des nitrates en eau de mer peut être réalisée par la méthode préconisée, dans tout laboratoire disposant d'un spectrophotomètre d'absorption dans le visible. Elle est également utilisable avec des appareils automatiques séquentiels ou à flux continu. L'utilisation de ces appareils, qui assurent la reproductibilité des opérations, devrait permettre de conserver la réduction des nitrates en nitrites par l'hydrazine comme le préconise HENRIKSEN (44).

7. AMMONIAQUE

7.1. Bibliographie

La mesure de l'ammoniac en eau de mer a été réalisée longtemps par la méthode de NESSLER (52-53). La mauvaise sensibilité obtenue ($10 \mu\text{g}$ at N/l) a amené les chercheurs à proposer d'autres solutions.

ATKINS (54) puis STRICKLAND et AUSTIN (55) ont adapté à l'eau de mer la méthode pyridine - pyrazolone qui est sensible mais nécessite une extraction du complexe par CCl_4 .

RICHARDS et KLETSCH (56) proposent d'oxyder l'ammoniaque en nitrites par l'hypochlorite en milieu très basique et de déterminer ceux-ci. Mais la réaction est perturbée par des interférences notamment avec les acides aminés.

La formation de bleu d'indophénol (BERTHELOT 1859) a été adoptée au dosage direct en eau de mer par KOROLEFF (1969) et SOLORZANO (1969). L'ammoniac réagit sur l'hypochlorite pour former une monochloramine qui en présence de phénol et en milieu oxydant donne naissance au bleu d'indophénol. Cette réaction a un rendement optimum à un pH voisin de 11. Elle est catalysée par le nitroprussiate de sodium. On ne signale pas d'interférences. Cette méthode est utilisée sur analyseur automatique par plusieurs auteurs. Le mode opératoire décrit par KOROLEFF (57) peut être adopté en tenant compte des remarques de CARLBERG (61).

7.2. Mode opératoire

7.2.1. Réactifs

A - phénol	35 g
nitroprussiate de sodium	0,400 g
eau distillée Q S P	1 l
B - tricitrate de sodium	140 g
soude	11 g
acide 1-3 dichlorocyanurique	2 g
eau distillée Q S P	1 l

7.2.2. Analyse

A 100 ml d'échantillon ajouter dans l'ordre 3 ml de réactif A, puis 3 ml de réactif B. Bien agiter entre chaque opération. Le développement de la coloration demande 6 h à température ordinaire. La mesure doit être effectuée ensuite à 630 nm.

La contamination par l'ammoniac des échantillons, des réactifs et de la verrerie doit être soigneusement évitée.

7.2.3. Conservation des échantillons

Les échantillons conservés réfrigérés et à l'abri de la lumière peuvent se conserver 5 à 10 h. Une conservation prolongée ne donne pas de résultats corrects.

7.3. Discussion

La méthode de KOROLEFF semble actuellement la mieux adaptée au dosage de l'ammoniaque en eau de mer par technique manuelle aussi bien qu'automatique. La sensibilité de 0,01 $\mu\text{atg N/l}$ peut être atteinte dans les meilleures conditions.

Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre puisqu'elle ne nécessite ni distillation préalable, ni extraction du complexe coloré.

L'introduction des réactifs peut être réalisée facilement sur les lieux de prélèvement, ce qui supprime le problème de conservation des échantillons.

8. PHOSPHATES

8.1. Bibliographie

Le phosphore minéral dissous en eau de mer est essentiellement présent sous forme d'orthophosphate. Les teneurs habituelles dans les eaux océaniques sont le plus souvent faibles surtout dans les eaux de surfaces (0,01 μatg à 3 $\mu\text{atg/l}$). Dans les eaux littorales on peut avoir des teneurs beaucoup plus élevées.

Toutes les méthodes utilisées pour l'analyse des phosphates en eau de mer, font appel à la formation d'un complexe phosphomolybdique dont la réduction donne une coloration bleue. Deux techniques de réduction du complexe peuvent être utilisées, la première fait appel au chlorure stanneux (62 à 64). Son avantage est de pouvoir être mise en oeuvre à température ambiante. On lui reproche cependant de donner des blancs importants en l'absence de phosphates. La seconde méthode utilise l'acide ascorbique MURPHY et RILEY (65) et donne des résultats plus reproductibles. Elle a en outre l'avantage de ne nécessiter qu'un seul réactif de réduction. Une excellente étude critique a été faite par JONES et SPENCER (66). Un mode opératoire détaillé est repris par STRICKAND et PARSONS (1968).

8.2. Mode opératoire

8.2.1. Conservation des échantillons

Les échantillons conservés réfrigérés et à l'abri de la lumière doivent être analysés dans les heures qui suivent. Pour une conservation prolongée il est nécessaire de congeler les échantillons.

8.2.2. Réactifs

- 1 - Dissoudre 15 g de paramolybdate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée. Conserver en flacon plastique à l'abri de la lumière,
- 2 - Diluer à 1 litre, 140 ml d'acide sulfurique concentré,
- 3 - Dissoudre 2,7 g d'acide ascorbique dans 50 ml d'eau distillée, Cette solution est instable,
- 4 - Dissoudre 0,34 g d'antimonyl tartrate dans 250 ml d'eau distillée. Cette solution est stable plusieurs mois,
- 5 - Mélange. Le réactif est préparé pour une durée de 6 h en mélangeant 50 ml de solution I, 125 ml de solution II, 50 ml de solution III et 25 ml de IV.

8.2.3. Analyse

A 100 ml d'échantillon ajouter 10 ml de réactif. La température doit être comprise entre 15 et 30° C.

Après 10 mn, mesurer l'absorption au spectrophotomètre à 885 nm.

8.3. Discussion

La méthode décrite permet l'analyse des phosphates avec une excellente sensibilité et une bonne précision. Elle peut être facilement automatisée pour permettre une plus grande capacité analytique. Elle est utilisée couramment par tous les laboratoires océanographiques s'intéressant aux mesures de sels nutritifs.

./....

9. MATIERES EN SUSPENSION

Pour les études océanographiques, la détermination du matériel particulaire peut être abordée de façon globale par mesure néphélobimétrique ou plus précise à l'aide de compteur de particules (Coulter Counter). Dans les eaux littorales ou les matières en suspension atteignent parfois 1 g/litre, il est suffisant de les déterminer par pesée après filtration.

On utilise alors des filtres en fibres de verre de type Whatmann G F C. Après la filtration, le filtre est soigneusement rincé à l'eau distillée pour éliminer les sels dissous et desséché à l'étuve à 70 ou 105°C jusqu'à poids constant. Les matières en suspension sont alors déterminées par pesée du filtre.

10. MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES

10.1. Bibliographie

Il existe maintenant sur le marché plusieurs appareils destinés soit à la mesure du carbone organique total, soit à la mesure de la demande totale en oxygène. Dans le premier cas, les matières organiques sont oxydées totalement à haute température sur un catalyseur adéquat et le CO₂ formé analysé directement par un analyseur infrarouge ou par ionisation de flamme après transformation en méthane. Il est nécessaire de déduire le CO₂ minéral contenu dans l'échantillon. Dans le second cas l'oxydation de l'échantillon est réalisée par un courant d'oxygène et un catalyseur à haute température et on mesure l'oxygène consommé.

En eau de mer, ces appareils sont à la limite de leur sensibilité, et la forte teneur en CO₂ minéral réduit la précision des déterminations. Par ailleurs, ils sont coûteux et les fours à haute température supportent mal l'eau de mer. Leur emploi est donc limité.

Deux autres méthodes font appel à l'oxydation chimique par voie humide des matières organiques dissoutes. MENZEL et VACCARO (68) réalisent une oxydation par le persulfate à 130° et mesurent le CO₂ formé dans un analyseur Infra rouge. Cette méthode très sensible est reprise par

STRICKLAND et PARSONS (69). Quand l'apport dû aux pollutions devient plus important (zones littorales et estuariennes) il est possible d'utiliser une méthode moins sensible mais plus facile à mettre en oeuvre décrite par MICHEL (70) et que nous rappelons ici.

10.2. Mode opératoire

10.2.1. 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'O₂.

10.2.2. 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 0,025 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.

10.2.3. Analyse

Laisser l'échantillon décanter pendant 2 h. 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 mn. 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 :

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

10.2.4. 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'O₂.

c) Le sulfate mercurique en excès peut aussi précipiter, soit dès l'addition de l'acide sulfurique, soit après refroidissement. Cette précipitation est d'autant plus importante que la salinité est plus faible. Elle ne gêne en rien le dosage.

10.3. Discussion

Il semble que l'oxydation des matières organiques par voie sèche dans des appareils automatiques mais coûteux ne donne pas entière satisfaction dans le cas de l'eau de mer.

L'oxydation par voie chimique peut donc être réalisée par la méthode de MENZEL et VACCARO (68) ou par celle de MICHEL (70) selon le domaine d'application de recherche. La première est plus sensible et précise mais relativement compliquée pour des analyses de routine. La seconde est moins sensible mais souvent suffisante dans les eaux littorales.

11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

pH

- (1) PALITZSCH S. (1922). - Bull. de l'Institut océanographique de Monaco n° 409, p. 31.
- (2) BATES R. G. (1963). - Determination of pH. Théory and practise. - John Wiley and Sons - New York, London, Sydney, p. 435.
- (3) GIESKES J. M. (1969). - Effect of temperature on the pH of sea water. Limnol oceanogr. 14 (5), p. 679 - 685.
- (4) I. C. E. S. intercalibrations : Unesco technical papers in marine science n° 3 et 9.
- (5) GIESKES J. M., FONSELIUS S. H. and CARLBERG S. (1972). - Coopérative Research Report I. C. E. S. n° 29 séries A.

Salinité

- (6) OXNER A. et KNUDSEN M. (1920). - Chloruration par la méthode de KNUDSEN. - Bull. Comm. Intern. Explor. Sci. Méditerranée, n° 3.
- (7) JACOBSEN and KNUDSEN (1940). - Assoc. oceanog. Phys. Publ. Sci. (7) LIVERPOOL.
- (8) HARVEY H. W. (1945). - Recent advances in the chemistry and biology of sea water. Cambridge University Press.
- (9) BATHER and RILEY (1953). - J. Conseil, Conseil permanent Inter. Exploration mer, 18, p. 277.
- (10) HERMANN, KALLE, KOCZY, MANIECE and TCHERNIA (1959). - J. Conseil, Conseil Permanent Inter. Exploration mer, 24, p. 429.
- (11) STRICKLAND J. D. H. and PARSONS T. R. (1968). - A Practical handbook of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bull. 167.
- (12) Tables océanographiques internationales (1966). - National Institute of oceanography of Great Britain and UNESCO.
- (13) RILEY (J. P.) and SKIRROW G. (1965). - Chemical océanography Academic Press London.
- (14) CARRITT D. E. and CARPENTER J. H. (1959). - Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Coun. Pub. 600, p. 67.
- (15) COX R. A. (1962). - Deep Sea Research, 9, p. 504.
- (16) COX R. A. (1963). - Progress in oceanography (M. Sears, ed.) vol. 1, page 243, Pergamon Press. Oxford England.

./....

Oxygène dissous

- (17) WINKLER, L. W. (1888). - Ber. dt. chem. Ges., 21, p. 2843.
- (18) STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. (1960). - A manual of sea water analysis. Fish. Res. Bd Can., Bull. 125.
- (19) GRASSHOFF, K. (1962). - Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung in Meerwasser. Kieler Meerforsch., 18 p. 42-50.
- (20) MONTGOMERY, H.A.C., Thom, N. S. & COCKBURN, A. (1964). - Determination of dissolved oxygen by the Winkler method and the solubility of oxygen in pure and sea water. J. appl. Chem. Lond., 14, p. 280 - 296.
- (21) CARPENTER, J. H. (1965). - The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. Limnol. Oceanogr., 10, p.135 - 140.
- (22) GREEN, E. J. (1965) : A redetermination of the solubility of oxygen in sea water and some thermodynamic implications of the solubility relations. Ph. D. Thesis, Mass. Inst. of Technol. Cambridge, Mass. 137 pp.
- (23) CARRITT, D. E. & J. H. CARPENTER (1966). - Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea water. A NASCO report. J. mar. Res. 24, p. 286 - 318.
- (24) CARPENTER, J. H. (1966). - New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. Limnol. Oceanogr., 11, p. 264 - 277.
- (25) FONSELIUS, S. H. (1966). - The oxygen analysis during the informal intercalibration meeting in Copenhagen, June 1965. Unesco tech. pap. in mar. sci., n° 3, p. 3-5.
- (26) GREEN, E. J. & D. E. CARRITT (1967). - New tables for oxygen saturation of sea water. J. mar. Res. 25, p. 140 - 147.
- (27) FONSELIUS, S. H. (1968). - The intercalibration of the Winkler method for dissolved oxygen. Copenhagen, Sept. 1966. Unesco tech. pap. in mar. sci. n° 9, p. 53 - 62.
- (28) STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS T. R. (1968). - A Practical Handbook of sea water analysis Fisheries Research Board of Canada, Bull.167.
- (29) MURRAY, C. N. & J. P. RILEY (1969). - The solubility of gases in distilled water and sea water. - II Oxygen. Deep-Sea Res., 16, 311-320.
- (30) CARLBERG R. (1972) . - New Baltic manual with methods for sampling and analysis of physical chemical and biological parameters. I.C.E.S. Cooperative research report Série A, n° 29.
- (31) Tables océanographiques internationales (1973) vol. 2. National Institute of oceanography of Great Britain and UNESCO.
- (32) DE CARRITT & J. W. KANWISHER (1959). - An electrode system for measuring dissolved oxygen. - Anal chem. 32, p. 108.
- (33) MANCY K. H., D. A. OKUN et C. N. RILEY (1962). - A galvanic cell. oxygen analyser. J. Electroanal chem. 4, p. 65.

./...

- (34) DUXBURY A. C. (1963). - Calibration and use of galvanic type oxygen electrode in field work *Limnol and oceanogr.* 8, p. 483.
- (35) Standard method for the examination of water and wastes water (1971) 13e édition.

Nitrites

- (36) SHINN M. B. (1941). - *Ind. Eng. Chem. (Anal Ed)* 13, p. 33.
- (37) BENDSCHNEIDER K. and ROBINSON (1952). - *J. Mar. Res.* 11, p. 87.
- (38) STRICKLAND J. D. H. and PARSONS T. R. (1968). - A Practical Handbook of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada Bull.167.
- (39) MARTIN D. F. (1972). - *Marine Chemistry* vol. 1, MARCEL DECKER, INC New York.
- (40) CARLBERG S. R. (1972). - ICES Cooperative Research Report séries A n° 29.

Nitrates

- (41) CHOW DIW and ROBINSON R. J. (1953). - *J. Mar. Res.* 12, p. 1.
- (42) ANGMUIR D. et JACOBSON R. L. (1970). - *Environ. Sci. Tech.* 4, p. 834.
- (43) MULLIN J. B. and RILEY J. P. (1965). - *Anal Chem. Acta*, 12, p. 464.
- (44) HENRIKSEN (1965). - *Analyst* 90, p. 83.
- (45) CHOW and JOHNSON (1962). - *Anal. Chem. Acta*, 27, p. 441.
- (46) MORRIS and RILEY (1963). - *Anal Chem. Acta*, 29, p. 272.
- (47) GRASSHOFF (1964). - *Kiel. Meeresforsch.* 20, p. 5.
- (48) WOOD ED. ARMSTRONG F.A.J. and RICHARD F.A. (1967). - *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 47, p. 23.
- (49) STRICKLAND J.D.A. and PARSONS T.R. (1968). - A practical handbook of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bull. 167.
- (50) MARTIN D. F. (1972). - *Marine Chemistry* vol. 1, MARCEL DECKER, INC New York.
- (51) CARLBERG S. R. (1972). - ICES Cooperative Research, Report séries A, n° 23.

Ammoniaque

- (52) COOPER L. H. N. (1933). - *J. Mar. Biol. Ass. UK* 18, p. 719.
- (53) FOYN E. (1949). - *J. Cons. Int. Explor. Mer* 16, p. 174.
- (54) ATKINS W.R.G. (1957). - *J. Cons. Int. Explor. Mer* 22, p. 271.
- (55) STRICKLAND J. D. H. et AUSTIN (1959). - *J. Cons. Int. Explor. Mer* 24, p. 446.

- (56) RICHARDS et KLETSCH (1964). - Sugawara Festival Volume Maruza Co Ltd Tokyo, p. 65 - 81.
- (57) KOROLEFF F. (1969). - Int. Cons. Explor. Mer C. M. 1969/C : 9.
- (58) SOLORZANO L. (1969). - Limnol oceanogr. 14 p. 799 - 801.
- (59) GRASSHOFF K. et JOHANNSEN (H.) 1972. - J. Cons. Int. Explor. Mer, 34 p. 516 - 521.
- (60) BENESH R. and MANGELSDORF P. (1972). - Helgoländer Wiss. Meeresunters 23, p. 365 - 375.
- (61) CARLBERG R. S. et KOROLEFF F. (1972). - I.C.E.S. Cooperative Research Report. Series A n° 29.

Phosphates

- (62) DENIGES M. G. (1920). - C. R. Acad. Sciences Paris 802 - 804.
- (63) ATKINS W. R. G. (1923). - J. Mar. Biol. Assoc. U. K. 13 p. 119 - 150.
- (64) HARVEY (1948). - J. Mar. Biol. Assoc. U. K. 27, p. 337 - 359.
- (65) MURPHY et RILEY (1962). - Anal Chem. Acta, 27, p. 31 - 36.
- (66) JONES et SPENCER (1963). - J. Marine Biol. Assoc. UK 43, p. 251.
- (67) STRICKLAND et PARSONS (1968).

Matières organiques dissoutes

- (68) MENZEL et VACCARO (1964). - Limnol. océanog. 9, p. 138.
- (69) STRICKLAND et PARSONS (1968).-
- (70) MICHEL P. (1972). - Rev. Trav. Inst. Pêches mar. 36, p. 361 - 365.
