

# DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET DES RECHERCHES OCEANIQUES

**LES ELEMENTS EN TRACE DANS L'EAU DE MER :**

**LEURS NIVEAUX DE CONCENTRATIONS  
ET LEURS MESURES**

(REVUE BIBLIOGRAPHIQUE)

*D. COSSA*



**DERO-87-04-MR**

000036

IFREMER  
CENTRE DE NANTES  
B. P. n° 1049  
44037 NANTES CEDEX 01  
Tél. 40 74 99 81

DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT  
ET DES RECHERCHES OCEANIQUES  
DEPARTEMENT MILIEU ET RESSOURCES - NANTES

AUTEUR (S) :		CODE :
COSSA, D.		N° DERO-87-04-MR
TITRE		date : Février 1987
Les éléments en trace dans l'eau de mer : leurs niveaux de concentration et leurs mesures (revue bibliographique).		tirage nb : 50
		Nb pages : 15
		Nb figures : 1
Nb photos :		
CONTRAT (intitulé)		DIFFUSION
N° _____		libre <input checked="" type="checkbox"/>
		restreinte <input type="checkbox"/>
		confidentielle <input type="checkbox"/>

**RÉSUMÉ**

Ce rapport constitue une description des techniques de prélèvement, de stockage et d'analyse d'échantillons d'eau de mer en vue du dosage des traces métalliques.

**ABSTRACT**

Sampling, conservation and analysis technics for trace elements determination in sea water are described.

mots-clés : trace, métaux, eau de mer, dosage

key words : trace-element, sea-water, analysis

© IFREMER - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer,



LES ELEMENTS EN TRACE DANS L'EAU DE MER :

LEURS NIVEAUX DE CONCENTRATION

ET LEURS MESURES (1)

(Revue bibliographique)

COSSA Daniel

IFREMER

Centre de Nantes

BP 1049

F - 44037 NANTES Cédex

L'eau de mer est une solution extrêmement complexe de constituants minéraux et organiques. Les constituants minéraux sont de trois classes : les éléments majeurs (Na, Mg, K, Ca, Sr, Cl, S, Br, Si, B, O, C, N) qui existent à des concentrations supérieures à  $50 \text{ umol L}^{-1}$ , les éléments mineurs (Li, Rb, Ba, Mo, P, I) dont les concentrations s'échelonnent d'environ  $50 \text{ nmol L}^{-1}$  à  $50 \text{ umol L}^{-1}$  et les éléments en trace vaste groupe dont les concentrations vont de quelques picomoles à quelques micro moles par litre. Ces éléments en trace ont été classés par Bruland (1983) en deux groupes (trace et ultra-trace) selon que leurs concentrations sont supérieures ou inférieures à  $50 \text{ pmol L}^{-1}$ . On peut rajouter à cette liste les éléments dont les niveaux de concentrations sont encore inconnus ou incertains parmi lesquels Ti, Te, Au, In, Ga et Sb. Le tableau I récapitule les teneurs inventoriées par Bruland pour les eaux océaniques auxquelles ont été ajoutées quelques informations de la littérature scientifique des trois dernières années.

La conviction de maîtriser la mesure des valeurs réelles a été obtenue par la possibilité enfin atteinte d'expliquer les distributions de ces éléments dans le milieu océanique en termes hydrodynamiques et biogéochimiques (cf. revue de Bruland, 1983).

L'obtention de ces résultats n'a pas été chose facile. C'est au cours des dix dernières années qu'une véritable révolution dans les techniques de prélèvement, de stockage et d'analyse a permis d'établir les niveaux de concentration de la plupart des éléments présents à l'état de trace dans l'eau de mer. Le cas du mercure traduit particulièrement clairement cette révolution (Fig. 1) : les résultats les plus récents montrent, en effet, que les concentrations réelles sont 10 à 100 fois inférieures aux estimations du début des années 70. Pareille évolution, qui pourrait être mise en évidence

-----  
(1) Texte d'une conférence faite lors de la réunion de la Commission de spectrométrie atomique du Groupement pour l'avancement des méthodes spectro-métriques (AGMS) ; 30 janvier 1986. Institut National Agronomique (Paris).

pour de nombreux éléments, résulte de la progression dans deux domaines : l'analyse instrumentale et la chimie analytique d'une part, et l'élimination ou le contrôle des contaminations d'autre part.

Dans le texte qui suit les principales publications dans ces domaines sont résumées.

#### Prélèvement, stockage et filtration

Le contrôle des contaminations est le fruit des efforts considérables effectués par l'équipe de C. Patterson pour la détermination du plomb et de ses isotopes dans les échantillons naturels (Patterson et Settle, 1976). Les principes de dites "ultrapropres" sont exposés dans plusieurs documents de synthèse : Zief et Speights (1972), Zief et Mitchell (1976), NBS (1977). Ces publications traitent de la manière de s'affranchir des contaminations environnementales tout particulièrement par l'utilisation de salle blanche. Cet équipement qui est indispensable à tout laboratoire spécialisé dans le dosage des substances à l'état de trace dans les échantillons naturels, a fait l'objet d'une description détaillée (Moody, 1982).

Plus spécifiquement, le dosage de trace dans l'eau de mer requiert des exigences qui couvrent tous les aspects du processus d'obtention des résultats :

- manipulations préparatoires au laboratoire incluant le lavage et l'emballage du matériel de prélèvement utilisé sur les embarcations
- le prélèvement à la mer ;
- les manipulations et les traitements préliminaires des échantillons à bord ;
- le stockage et la conservation des échantillons ;
- la filtration et
- l'analyse.

Ainsi, la phase analytique n'est qu'une étape du processus et ses bonnes performances ne sont pas à elles seules garantes de la qualité des résultats. Les manipulations préalables, considérées comme moins nobles, sont toutes aussi importantes.

Lorsque l'on échantillonne on doit avoir à l'esprit que les sources de contaminations sont ubiquistes :

- le navire lui-même (ses parties métalliques et ses peintures, les graisses, les huiles, le gazole, les fumées, les effluents) ;
- le câble hydrographique, les messagers et le lest ;
- la bouteille d'échantillonnage ;
- la micro-couche de surface, qui est souvent enrichie en métaux ; tous ces éléments peuvent constituer des sources de contamination.

L'utilisation de modules de laboratoire embarquable, sorte de containers aménagés spécialement, est maintenant la pratique courante des laboratoires de chimie marine à travers le monde.

Certains d'entre-eux possèdent même une section "blanche" où les traitements et analyses d'échantillons peuvent se faire dans des conditions équivalentes à celles obtenues dans un laboratoire de classe 100 à terre (US Federal Standard). Wong *et al.* (1977), puis Danielsson et Westerlund (1983) ont décrit ce type d'aménagement.

La sélection et le traitement des matériaux utilisés pour le prélèvement et le stockage sont bien documentés :

- câbles hydrographiques et bouteilles de prélèvement (Bewers *et al.*, 1974 ; Wong *et al.*, 1977 ; Bruland et Franks, 1979 ; Bewers et Windom, 1982 ; Wong *et al.*, 1983). Les bouteilles de type Go-Flo et les câbles en acier inoxydables semblent être d'utilisation généralement fiable ;

- flacons pour le stockage de l'eau de mer et leurs traitements (Moody et Lindstrom, 1977 ; Laxen et Harrison, 1981). Les téflons et le polyéthylène (basse densité) lavés aux acides sont les meilleurs flaconnages pour le stockage de l'eau ;

- acides de conservation et leur purification (Mattinson, 1972 ; Mitchell, 1978 ; Guest et Blutstein, 1981). La distillation à basse température est préconisée.

L'étape de filtration est une des plus délicates. Matériaux utilisés et manipulations au cours du processus peuvent être à l'origine de bien des contaminations tant du filtrat que de la matière en suspension recueillie sur les membranes filtrantes. Des recommandations sur le choix des matériaux et de procédures ont récemment été formulées par Bewers et Duinker (1982) et par les travaux du CIEM (Bewers *et al.*, 1985).

### Analyses

Les méthodes de dosage des traces élémentaires dans l'eau de mer, développées avec succès, peuvent être classées en deux grands groupes : les méthodes directes et les méthodes utilisant une ou plusieurs étapes de préconcentration.

#### Méthodes directes

Parmi les premières, la polarographie impulsionnelle à redissolution anodique donne d'excellents résultats pour le dosage du cadmium du plomb et du zinc et semble prometteuse pour de nombreux autres métaux en raison des récentes recherches susceptibles de minimiser considérablement le courant capacitif qui a jusqu'à présent limité le champ d'application de cette technique (Fatouros *et al.*, 1985).

Un autre type de méthode directe a été rendu possible par l'extrême sensibilité des techniques utilisant la spectrophotométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique. Longtemps cantonnée dans l'analyse de matrices simples en raison de l'absorption moléculaire et de l'effet de diffraction des radiations par les particules formées lors de la volatilisation des matrices chargées, cette technique a commencé à être appliquée avec succès à l'eau de mer. Ce progrès résulte d'une part de l'augmentation de l'efficacité des corrections d'absorption non spécifique (effet Zeeman) et d'autre part de la mise au point d'atomisations plus sélectives des éléments à doser.

Dès 1977, McArthur proposait l'ajout de nitrate d'ammonium à des échantillons pour le dosage du manganèse dans l'eau de mer. D'après cet auteur l'élimination des interférences par ce procédé résulterait de l'élimination des chlorures sous forme de sel d'ammonium et d'une bonne séparation entre les composés sublimés ou vaporisés et le manganèse sous l'effet de la lente montée en température d'atomisation.

Le cadmium dont la sensibilité en spectrophotométrie d'absorption atomique est excellente est l'élément qui se prête avec le plus de succès aux différents essais de détermination directe par spectrophotométrie d'absorption atomique au four au graphite. Pour ce faire, Guevremont et al. (1980) ont proposé l'addition d'EDTA à l'eau de mer. Cette modification de matrice a pour effet d'amener la température d'atomisation du cadmium beaucoup plus bas que celle de la volatilisation de la matrice. La limite de détection de cette méthode est de  $10 \text{ ng L}^{-1}$ .

D'autres substances ont aussi été essayées : acide citrique, acide lactique, acide aspartique, etc. (Guevremont, 1980). Plus récemment la combinaison de la correction Zeeman, du four à plate forme et de l'addition d'un modificateur de matrice, le phosphate d'ammonium ont conduit à une limite de détection qui est semblable à celle publiée par Guevremont pour le même élément (Pruszkowska et al., 1983).

D'autres métaux ont aussi fait l'objet d'essais de dosage par ce type de technique. Le zinc peut être dosé avec une limite de détection de  $120 \text{ ng L}^{-1}$  (Guevremont, 1981) et le manganèse jusqu'au seuil de  $20 \text{ ng L}^{-1}$  (Carrick et al., 1981).

Ce type de dosage rapide et requérant peu de manipulations est attractif, il ne saurait toutefois dans l'état actuel des sensibilités obtenues en absorption atomique être applicable à beaucoup d'éléments dans l'eau de mer. Son domaine d'utilisation actuel dans les eaux océaniques est, à moins de saut technologique majeur, limité au dosage de quelques rares éléments (cadmium, manganèse). Son développement est plus prometteur dans l'analyse des eaux côtières et estuariennes (fer, zinc, cuivre, etc.). La conséquence de ces limitations est la persistance de la nécessité d'une étape de préconcentration dans l'analyse de la plupart des éléments en trace dans les eaux océaniques.

### Méthodes avec préconcentration

Plusieurs méthodes permettent de concentrer les éléments à doser et de les séparer des substances interférentes : co-précipitation et co-cristallisation, chélation et extraction par solvant, séparation sur résines échangeuses d'ions ou la combinaison de ces méthodes.

La plus courante de celles-ci met en oeuvre la formation de complexes métal-dithiocarbamate ou hydroxyquinoléine et leur extraction par un solvant organique. Initialement proposé par Brooks et al. (1967) ce principe a été exploité au cours des dernières années. Les améliorations les plus sensibles sont dues aux travaux du département de chimie analytique de l'université de Göteborg. Danielsson et al. (1978) ont proposé d'extraire simultanément le cadmium, le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb et le zinc. Les complexes métal-carbamate sont extraits dans du fréon puis après destruction des complexes, les métaux sont transférés en milieu aqueux. Les concentrations des métaux ainsi enrichies en solution aqueuse acide ne changent pas au cours du temps, ce qui permet un stockage prolongé des extraits. Les travaux de la même équipe ont permis d'améliorer la technique initiale (Magnusson et Westerlund, 1981) et d'étendre son application aux eaux saumâtres (Danielsson et al., 1982). Par ailleurs, des développements techniques permettant l'adaptation de cette méthode au manganèse ont aussi été publiés (Sturgeon et al., 1980 ; Cossa et al., 1982 ; Stratham, 1985).

Un autre type de méthode de dosage nécessitant une étape de préconcentration est constitué par la séparation des éléments à doser sur résine échangeuse d'ions. La méthode la plus classique utilise la résine Chelex 100 (Bruland et al., 1979). Koide et al. (1984) ont mis au point une technique originale de fixation quantitative du cadmium contenu dans quelques centaines de microlitres d'eau de mer sur une seule bille de résine anionique. La bille est ensuite introduite dans le four d'un spectrophotomètre d'absorption atomique et le cadmium adsorbé est dosé.

La formation de chélate métal-organique sur un support solide a été proposée comme solution alternative aux manipulations des extractions liquide/liquide qui risquent d'être contaminantes. Sturgeon et al. (1981) proposent l'utilisation de la 8-hydroxyquinoléine greffée sur de la silice pour capter les métaux présents en solution. Cette méthode met à profit les avantages du passage sur résine et l'efficacité de l'extraction chimique. L'élution est effectuée par un acide dilué. Willie et al. (1983) ont par la suite amélioré la solidité de la greffe en utilisant d'autres supports inertes tel le styrène-divinyl-benzène (XE-305).

La coprécipitation, quant à elle, a été appliquée avec succès pour le dosage du cadmium, du cuivre et du nickel aux très basses concentrations des eaux océaniques (Boyle et Edmond, 1977 ; Laumond et al. 1982). Les métaux recherchés sont coprécipités par le cobalt ou le zinc-pyrrolidine dithiocarbamate et dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. Le dosage de l'argent par une méthode très voisine a récemment été proposé (Bloom et Crecelius, 1984). L'utilisation de l'oxyde de lanthane a aussi été suggérée comme agent de précipitation (Toyota et al., 1983).

Une autre classe de méthodes utilisant la préconcentration est caractérisée par le type de détection utilisé ; c'est la dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse. Dans la technique décrite par Mykytiuk *et al.* (1980), l'échantillon d'eau de mer est préconcentré sur résine (Chelex 100), et la solution concentrée est évaporée sur une électrode de graphite ou d'argent. Cette méthode qui a l'inconvénient de nécessiter un appareillage sophistiqué permet pourtant l'obtention des meilleures performances analytiques. L'excellence de ces résultats est confirmée par les travaux de Stukas et Wong (1983). La précision dans le cas du plomb varie de 5 % à 1 % ; pour le cadmium et le zinc la précision est de 1 %. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique ou par polarographie impulsionnelle à redissolution anodique montre que pour le cadmium, le zinc et le plomb, la technique par dilution isotopique est la plus précise et la plus reproductible mais son champ d'application dans l'eau de mer est encore limité.

Il faut citer enfin les méthodes de dosage par génération d'hydrures comportant une étape de préconcentration sur support chromatographique. On trouve dans cette catégorie les méthodes de dosage de l'arsenic, et du germanium (Andreae, 1983), de l'antimoine (Bertine et Lee, 1983), de l'étain (Byrd, 1984) et du selenium (Measures et Burton, 1980). Se rattache à cette catégorie le dosage du mercure dont l'étape de préconcentration consiste en une amalgamation sur or (Bloom et Crecilius, 1983 ; Courau, 1983).

Pour compléter cet inventaire, on ne saurait passer sous silence les méthodes basées sur la fluorimétrie qui donnent d'excellentes performances dans le cas de l'aluminium (Hydes et Liss, 1976) et du selenium (Takayanagi et Wong, 1983).

#### Assurance de la qualité des résultats

La diversité et l'incohérence des résultats analytiques publiés sur les teneurs en éléments en trace dans l'eau de mer ont conduit à proposer des exercices d'intercomparaison entre laboratoires à des échelles nationales et internationale. Les résultats de la participation à de tels exercices sont admis aujourd'hui comme un élément clef du processus de validation des données analytiques.

Si l'évolution des résultats au cours du temps montre un certain progrès pour de nombreux participants (Olafsson, 1978 et 1982 ; Bewers *et al.* 1981 ; Olafsson et Thibaud, 1979 ; Cossa et Courau, 1984 ; Fukai *et al.*, 1980) il n'en reste pas moins que certains laboratoires ne satisfont encore pas aux exigences des tests statistiques des exercices, et que d'autres laboratoires publient des résultats sans avoir jamais participé à ce type de confrontation. Cette situation est nuisible à l'avancement et au transfert des connaissances.

L'alternative à la participation à ce type de test vient depuis peu d'être offerte puisque des eaux de mer aux teneurs en éléments trace certifiées sont maintenant disponibles (Berman *et al.*, 1983).



Il demeure cependant qu'intercomparaisons et usages d'échantillons certifiés ne sont garants que de la qualité de la phase analytique du processus de dosage des éléments en trace dans l'eau de mer. Prélèvement, stockage, et filtration restent des étapes délicates dont la qualité est le fruit de l'expérience de chaque laboratoire.

Il convient enfin pour conclure de signaler que les concentrations en éléments en trace dissous dans les eaux côtières, estuariennes et continentales ne sont pas systématiquement plus élevées qu'en milieu océanique et que le fait de travailler sur ce type d'échantillons ne dispense en rien de prendre des précautions comparables à celles qui viennent d'être décrites.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDREAE (M.O.), 1983.- The determination of the chemical species of some of the "hydride elements" in sea water : methodology and results. In : Trace Metals in Sea Water. Wong, C.S. et al. editors. Plenum-Press (N.-Y.). 910 p.
- BERMAN (S.S.), STURGEON (R.E.), DESAULNIERS (J.A.H.) et MYKYTIUK (A.P.), 1983.- Preparation of the Sea Water Reference Material for Trace Metals, NASS-1. Mar. Pollut. Bull., 14 : 69-73.
- BERTINE (K.K.) et LEE (D.S.), 1983.- Antimony content and speciation in the water column and interstitial waters of Saanich inlet. In : Trace Metals in Sea Water. Wong, C.S. et al. editors. Plenum-Press (N.-Y.). 910 p.
- BEWERS (J.M.), HALL (W.W.) et MACAULAY (I.D.), 1974.- A modified Niskin bottle for trace-element sample collection. Bedford Institute of Oceanography, Report Series/BI R-74-2. 10 p.
- BEWERS (J.M.), DALZIEL (J.), YEATS (P.A.) et BARRON (J.L.), 1981.- An intercalibration for Trace metals in seawater. Mar. Chem. 10 : 173-193.
- BEWERS (J.M.) et WINDOM (H.L.), 1982.- Comparison of sampling devices for trace metals determinations in seawater. Mar. Chem., 11 : 71-86.
- BEWERS (J.M.), YEATS (P.A.), WESTERLUND (S.), MAGNUSSON (B.), SCHMIDT (D.), ZEHLE (H.), BERMAN (S.S.), MYKYTIUK (A.), DUINKER (J.C.), NOLTING (R.F.), SMITH (R.G.) et WINDOM (H.L.), 1985.- An intercomparison of sea water filtration procedures. Mar. Pollut. Bull., 16 : 277-281.
- BLOOM (N.S.) et CRECELIUS (E.A.), 1983.- Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. Mar. Chem., 14 : 49-59.
- BLOOM (N.S.) et CRECELIUS (E.A.), 1984.- Determination of silver in sea water by coprecipitation with cobalt pyrrolidine dithiocarbamate and Zeeman graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. Acta, 156 : 139-146.
- BOYLE (E.A.) et EDMOND (J.M.), 1977.- Determination of copper, nickel and cadmium in sea water by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. Acta, 91 : 189-197.

- BROOKS (R.R.), PRESLEY (B.J.) et KAPLAN (I.R.), 1967.- APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 14 : 809-816.
- BRULAND (K.W.) et FRANKS (R.P.), KNAUER (G.A.) et MARTIN (J.H.), 1979.- Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium and zinc at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta*, 105 : 233-245.
- BRULAND (K.W.), 1983.- Trace Elements in Sea-Water. *In* : Chemical Oceanography Vol. 8, chap. 45 (J.P. Riley et G. Skirrow eds.), Academic Press, London.
- BYRD (J.T.), 1984.- The marine geochemistry of Tin. Ph D. Thesis Florida State University, USA, 208 p.
- CARNRICK (G.R.), SLAVIN (W.) et MANNING (D.C.), 1981.- Direct determination of manganese in seawater with the L'vov platform and Zeeman background correction in the graphite furnace. *Anal. Chem.*, 53 : 1866-1872.
- COSSA (D.), CANUEL (G.) et PIUZE (J.), 1983.- Rapid micro-method for the simultaneous determination of trace amounts of cadmium, iron and manganese in sea water. *Mar. Chem.*, 12 : 224.
- COSSA (D.) et COURAU (P.), 1984.- ICES Fifth Round Intercalibration Exercise Round Robin for Total Mercury in Sea Water. Marine Environmental Quality Committee CM 1984 : E 40.
- COURAU (P.), 1983.- Dosage du mercure minéral dissous. *In* : Manuel d'analyses chimiques en milieu marin. Aminot (A.) et Chaussepied (M.) editeurs. CNEXO, Brest, France.
- DE BAAR (H.J.W.), BACON (M.P.) et BREWER (P.G.), 1983.- Rare earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature*, 301 : 324-327.
- DANIELSSON (L.-G.), MAGNUSSON (B.) et WESTERLUND (S.), 1978.- An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation. *Anal. Chim. Acta*, 98 : 47-57.
- DANIELSSON (L.G.), MAGNUSSON (B.), WESTERLUND (S.) and ZHONG (K.), 1982.- Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Anal. Chem. Acta*, 144 : 183-188.
- DANIELSSON (L.-G.) et WESTERLUND (S.), 1983.- Clean room container laboratory for Ymer 80. *Ocean Sci. Eng.*, 8 : 53-61.
- ELDERFIELD (H.) et GREAVES (M.J.), 1982.- The rare earth elements in seawater. *Nature* 296 : 214-219.

- FATOUROS (N.), CHEVALET (J.) et REEVES (R.M.), 1985.- Studies of the polarographic wave with surimposed potential perturbations.- J. Electroanal. Chem., 182 : 235-252.
- FUKAI (R.), HUYNH-NGOC (L.), OREGIONI (B.), MOREL (A.), LAUMOND (F.), COURAU (P.), NICOLAS (M.), HARSDTETD-ROMERO (M.); MOLINA (R.) et CARRIER (M.), 1980.- Tripartite interlaboratory calibration of trace metal measurement ou seawater. A summary report. Thalassia Jugoslavica, : 16 : 171-176.
- GILL (G.A.) et FITZGERALD (W.F.), 1985.- Mercury sampling of open ocean water at the picomolar level. Deep Sea Res., 32 : 287-297.
- GUEST (R.L.) et BLUTSTEIN (H.), 1981.- Delivery of acid preservative for trace metal determinations in waters. Anal. Chem., 53 : 727-731.
- GUEVREMONT (R.), 1980.- Organic matrix modifiers for direct graphite furnace atomic absorption determination of cadmium in seawater. Anal. Chem., 52 : 1574-1578.
- GUEVREMONT (R.), STURGEON (R.E.) et BERMAN (S.S.), 1980.- Application of EDTA to direct graphite furnace atomic absorption analysis for cadmium in sea water. Anal. Chim. Acta, 115 : 163-170.
- GUEVREMONT (R.), 1981.- Organic matrix modifiers for direct determination of zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 53 : 911- 914.
- HYDES (D.J.) et LISS (P.S.), 1976.- Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. The Analyst, 101 : 922-931.
- KOIDE (M.), LEE (D.S.) et STALLARD (M.O.), 1984.- Concentration and separation of trace metals from sea water using a simple anion exchange bead. Anal. Chem., 56 : 1956-1959.
- LAXEN (D.P.H.) et HARRISON (R.M.), 1981.- Cleaning methods for polythene containers prior to the determination of trace metals in freshwater samples. Anal. Chem., 53 : 345-350.
- LEE (D.S.), 1983.- Palladium and nickel in north-east Pacific waters. Nature, 305 : 47-49.
- McARTHUR (J.M.), 1977.- Determination of manganese in natural waters by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 93 : 77-83.
- LAUMOND (F.), COPIN-MONTEGUT (G.), COURAU (P.) et NICOLAS (M.), 1982.- Niveaux des concentrations en métaux lourds dans les eaux de la Méditerranée occidentale. Journées d'étude sur les pollutions marines en Méditerranée, CIESM/PNUE, Cannes, 2-4 décembre 1982.

- MAGNUSSON (B.) et WESTERLUND (S.), 1981.- Solvent extraction procedures combined with back extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 131 : 63-72.
- MATTINSON (J.M.), 1972.- Preparation of hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids at ultralow lead levels. *Anal. Chem.*, 44 : 1715-1716.
- MEASURES (C.I.) et BURTON (J.D.), 1980.- Gas chromatographic method for the determination of selenite and total selenium in sea water. *Anal. chim. Acta*, 120 : 177-186.
- MITCHELL (J.W.), 1978.- Purification of analytical reagents and other liquids by low temperature vacuum sublimation. *Anal. Chem.*, 50 : 194-196.
- MOODY (J.R.) et LINDSTROM (R.M.), 1977.- Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Anal. Chem.*, 49 : 2264-2267.
- MOODY (J.R.), 1982.- NBS laboratories for trace element analysis. *Anal. Chem.*, 54 : 1358A-1376A.
- MYKYTIUK (A.P.), RUSSELL (D.S.) et STURGEON (R.E.), 1980.- Simultaneous determination of iron, cadmium, zinc, copper, nickel, lead and uranium in seawater by stable isotope dilution spark source mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 52 : 1281-1283.
- N.B.S., 1977.- Methods and standards for environmental measurement. National Bureau of Standards, Publication n° 464, Washington DC, USA.
- OLAFSSON (J.), 1978.- Report on the ICES international intercalibration of mercury in seawater. *Mar. Chem.*, 6 : 87-95.
- OLAFSSON (J.), 1982.- An international intercalibration for mercury in seawater. *Mar. Chem.*, 11 : 129-142.
- OLAFSSON (J.) et THIBAUD (Y.), 1981.- Reports on ICES Intercalibrations of mercury and cadmium in sea water, 1979. *Int. Council Expl. Sea, Coop. Res. Report n° 110*, Nov. 1981 ; 54 p.
- PATTERSON (C.C.) et SETTLE (D.M.), 1976.- The reduction of orders of magnitude errors in lead analyses of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting, handling and analysis. In : *Accuracy in Trace Analysis : Sample, Handling, Analysis*. Lafleur, P. editor. National Bureau of Standard Publication n° 422, Vol. I.
- PRUSZKOWSKA (E.), CARNRICK (G.R.) et SLAVIN (W.), 1983.- Direct determination of cadmium in coastal seawater by atomic absorption spectrometry with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction. *Anal. Chem.*, 55 : 182-186.

- STATHAM (P.J.), 1985.- The determination of dissolved manganese and cadmium in sea water at low  $\text{nmol}^{-1}$  concentrations by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta.*, 169 : 149-159.
- STUKAS (V.J.) et WONG (C.S.), 1983.- Application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Fe et Cr in sea water. *Mar. Chem.*, 12 : 133-146.
- STURGEON (R.E.), BERMAN (S.S.), WILLIE (S.N.) et DESAULNIERS (J.A.H.), 1981.- Preconcentration of trace elements from sea water with silica immobilized 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.*, 53 : 2337-2340.
- TAKAYANAGI (K.) et WONG (G.T.), 1983.- Fluorimetric determination of selenium (IV) and total selenium in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 148 : 263-269.
- TOYOTA (Y.), OKABE (S.), KANAMORI (S.) et KITANO (Y.), 1983.- The determination of Mn, Fe, Ni, Cu and Zn in sea water by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with lanthanum hydroxide. *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 38 : 357-361.
- WILLIE (S.N.), STURGEON (R.E.) et BERMAN (S.S.), 1983.- Comparison of 8-quinolinol-bonded polymer supports for the preconcentration of trace metals from sea water. *Anal. Chim. Acta*, 149 : 59-66.
- WONG (C.S.), CRETNEY (W.J.), PIUZE (J.), CHRISTENSEN (P.) et BERRANG (P.), 1977.- Clean laboratory methods to achieve contaminant free processing and determination of ultra-trace samples in the marine environmental studies. *In* : *Methods and Standards for Environmental Measurement. Proceedings of the 8 th Symposium, september 20-24, 1976, Gaithersburg, USA.*
- WONG (C.S.), KREMLING (K.), RILEY (J.P.), JOHNSON (W.K.), STUKAS (V.), BERRANG (P.G.), ERICKSON (P.), THOMAS (D.), PETERSEN (H.) et IMBER (B.), 1983.- An intercomparison of sampling devices and analytical techniques using sea water from a cepex enclosure. *In* : *Trace Metals in Sea water. Wong C.S. et al. editors. NATO Conference Series (IV : Marine Sciences) Plenum Press, N-Y. 920 p.*
- ZIEF (M.) et SPEIGHTS (R.), 1972.- *Ultrapurity methods and techniques. Marcel Dekker Inc, 243 p.*
- ZIEF (M.) et MITCHELL (J.W.), 1976.- *Contamination control in trace element analysis. Wiley Interscience Publication, 262 p.*

Tableau I.- Niveaux de concentrations des éléments en trace dans l'eau de mer océanique.

Numéro atomique	Symbole	Niveau de concentrations à 35 ‰ de salinité		Références
		ng L <sup>-1</sup>	pmol Kg <sup>-1</sup>	
4	Be	0,04 - 0,26	4 - 30	cité par Bruland, 1983
13	Al	130 - 1 060	5 000 - 40 000	" "
21	Sc	0,35 - 0,88	8 - 20	" "
23	V	1 000 - 1 750	20 000 - 35 000	" "
24	Cr	100 - 260	2 000 - 5 000	" "
25	Mn	10 - 160	200 - 3 000	" "
26	Fe	5,5 - 140	100 - 2 500	" "
27	Co	0,6 - 5,8	10 - 100	" "
28	Ni	115 - 690	2 000 - 12 000	" "
29	Cu	30 - 375	500 - 6 000	" "
30	Zn	3,2 - 575	50 - 9 000	" "
32	Ge	0,5 - 8,2	7 - 115	" "
33	As	1 100 - 1 800	15 000 - 25 000	" "
34	Se	40 - 180	500 - 2 300	" "
46	Pd	0,02 - 0,08	0,2 - 0,8	Lee, 1983
47	Ag	0,05 - 3,7	0,5 - 35	cité par Bruland, 1983
48	Cd	0,1 - 120	1 - 1 100	" "
50	Sn	< 0,2 - 1,9	< 1,5 - 16	Byrd, 1984
55	Cs	290	2 200	cité par Bruland, 1983
57	La	1,8 - 5,0	13 - 37	" "
58	Ce	2,2 - 3,6	16 - 26	" "
59	Pr	0,3 - 1,4	2 - 10	De Baar <u>et al.</u> , 1983
60	Nd	1,7 - 3,5	12 - 25	cité par Bruland, 1983
62	Sm	0,4 - 0,7	2,7 - 4,8	" "
63	Eu	0,09 - 0,15	0,6 - 1,0	" "
64	Gd	0,5 - 1,1	3,4 - 7,2	" "
65	Tb	0,09 - 0,25	0,6 - 1,6	De Baar <u>et al.</u> , 1983
66	Dy	0,8 - 1,1	4,8 - 6,8	Elderfield et Greaves, 1982
67	Ho	0,2 - 0,4	1,2 - 2,7	De Baar <u>et al.</u> , 1983
68	Er	0,7 - 1,0	4,1 - 5,8	cité par Bruland, 1983
69	Tm	0,1 - 0,2	0,6 - 1,3	De Baar <u>et al.</u> , 1983
70	Yb	0,6 - 0,9	3,5 - 5,4	cité par Bruland, 1983
71	Lu	0,1 - 0,3	0,6 - 1,6	De Baar <u>et al.</u> , 1983
74	W	90	500	cité par Bruland, 1983
80	Hg	0,2 - 2,0	1 - 10	Gill et Fitzgerald, 1985
81	Ti	12	60	cité par Bruland, 1983
82	Pb	1,0 - 35,5	5 - 175	" "
83	Bi	< 0,003 - 0,050	< 0,015 - 0,24	" "

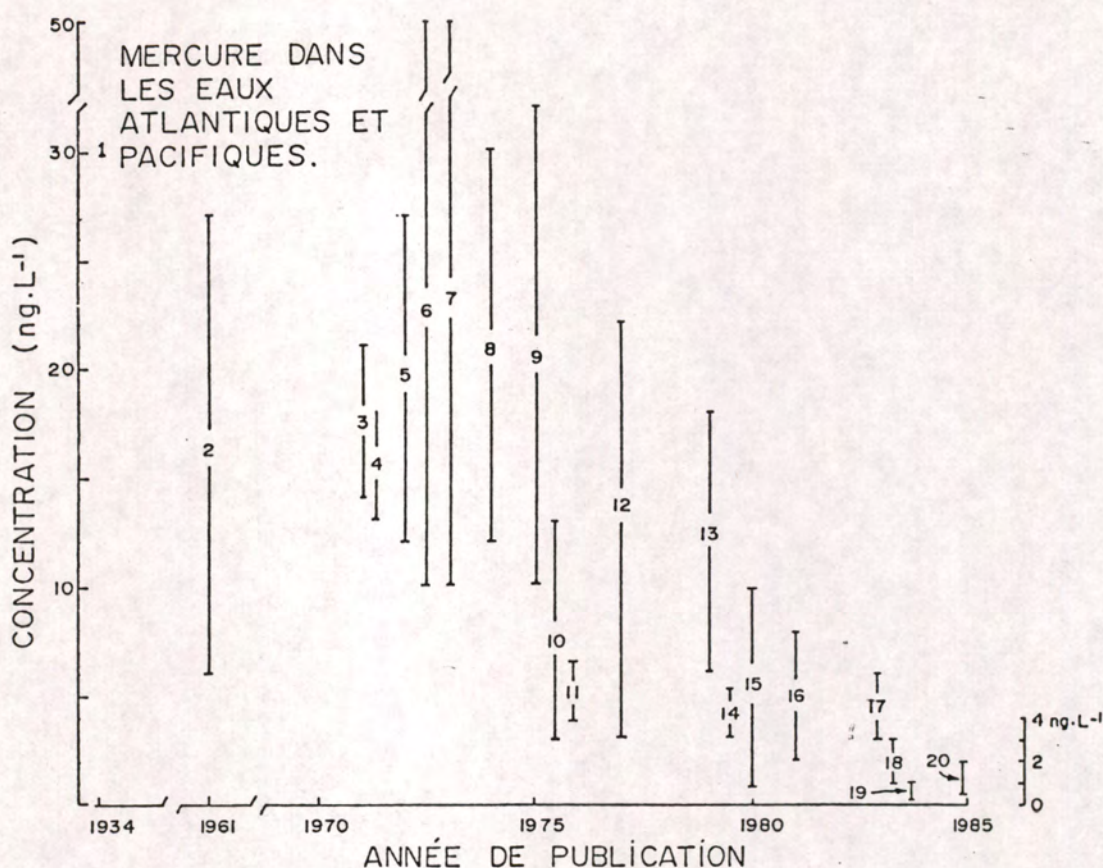


Figure 1 - Evolution de l'estimation de la concentration en Hg dans les eaux océaniques en fonction de l'année de publication des résultats. (1) Stock, A. et Cucuel, F., *Naturwissenschaften*, 22, 390 (1934). (2) Hosohara, K., *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sectw*, 82, 1107 (1961). (3) Burton, J.D. et Leatherland, T.M., *Nature* 231, 440 (1971). (4) Leatherland, T.M., Burton, J.D., McCartney, M.J. et Calkin, F., *Nature*, 232, 112 (1971). (5) Weiss, H.V., Yasumoto, S., Crozier, T.E. et Mathewson, J.M., *Environ. Sci. Technol.*, 6, 644 (1972). (6) Topping, G. et Pirie, J.M., *Anal. Chim. Acta*, 62, 200 (1972). (7) Gardner, D. Riley, J.P., *Nature*, 241, 526 (1973). (8) Williams, P.M., Robertson, K.J., Checu, K. et Weiss, H.V., *Mar. Chem.*, 2, 287 (1974). (9) Gardner, D., *Mar. Pollut. Bull.* 6, 43 (1975). (10) Olafsson, J., ICES Paper, Hydrography Committee CM 1975/E : 34 (1975). (11) Matsunaga, K., Nishimura, M. et Konishi, S., *Nature*, 258, 224 (1975). (12) Baker, C.W., *Nature*, 270, 230 (1977). (13) Windom, H.L. et Taylor, F.E., *Deep-Sea Res.*, 26 A, 283 (1979). (14) Mukerji, P. et Kester, D.R., *Science* 204, 64 (1979). (15) Courau, P., Laumond, F. et Hardstedt-Roméo, M., In : *Analytical Techniques in Environmental Chemistry* (ed. Albaiges, J.) Pergamon Press (1980). (16) Slemr, F., Seiler, W., Schuster, G., *J. Geophys. Res.*, 86, 1159 (1981). (17) Nishimura, M., Konishi, S., Matsunaga, K., Hata, K. et Kosuga, T., *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 39, 295 (1983). (18) Olafsson, J., In : *Trace Metal in Sea Water* (eds. Wong, C.S. et al.) Plenum Press (1983). (19) Bloom, N.S. et Crecelius, E.A., *Mar. Chem.*, 14, 49 (1983). (20) Schmidt, D. et Freimann, P., *Fresenius Z Anal. Chem.*, 317, 385 (1984).





Siège social 66, avenue d'Iéna 75116 Paris  
Tél. 47 23 55 28 Télex 610775