APPLICATION À L'OCÉANOGRAPHIE DES METHODES DE DETERMINATION DE LA CHLORINITÉ DE L'EAU SAU- MÂTRE ET LES REMARQUES PRATIQUES

par Jean L. Dulemba (*)

Dans les cas de détermination de la chlorinité des eaux saumâtres, provenant de la proximité de l'embouchure de fleuves, à diverses teneurs en NaCl, la méthode classique de MOHR-KNUDSEN, connue en océanographie physique, ne peut plus servir, ni être employée, car elle n'est destinée qu'à l'eau de mer d'une salinité accentuée. Pour cette raison, que je voudrais présenter ici deux méthodes d'analyse des eaux saumâtres pour faciliter parfois le travail des océanographes. En les appliquant j'ai effectué une longue série d'analyse des échantillons provenant de divers endroits:

- a) de l'embouchure de la Gironde (Bordeaux),
- b) de l'estuaire de la Loire (Nantes),
- c) du cours et de l'estuaire de l'Aliso (Sud-Ouest du Cap Corse).

Au cours de ces analyses j'ai examiné plusieurs méthodes d'analyse de l'eau, celle-ci comme: la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, employée dans la médecine, ainsi que d'autres, mais particulièrement je recommande ces deux méthodes décrites ci-dessous qui donnent des résultats très satisfaisants. Ce sont les méthodes suivantes:

* J. L. DULEMBA
12, Rue Frédéric — Magisson
Paris XV — França.

I — METHODE DE SCHALES

(Mercurimétrie. Indicateur: **diphénylcarbazone**)

Principe:

Les chlorures sont dosés en milieu acide par une solution appelée de SCHALES, contenant du nitrate mercurique. Ainsi avec Cl^- , les sels mercuriques donnent HgCl_2 , soluble, peu ionisé. Un excès d'ions Hg^{2++} , met en évidence, au moyen de la **diphénylcarbazone**, employée comme indicateur, le changement de la coloration du virage, c'est à dire: du jaune d'ale au violet clair.

Mode opératoire:

- 1) Prélever 50 ml d'échantillon à analyser
- 2) Ajouter 1 ml d'acide nitrique
- 3) Ajouter environ 0,5 ml d'indicateur préparé
- 4) Titrer par la solution de SCHALES; coloration du virage du jaune pâle au violet clair.

Calcul:

En connaissant le titre de la solution de SCHALES par l'eau normale du titre connu on fait de calcul suivant:

$$\text{Clv} = \frac{\text{N}}{\text{A}} \times \text{L}$$

$$\text{Cl}^0/_{00} = \text{Clv} \times n,$$

Clv — Chlorosité (au litre)

N — Chlorinité de l'eau normale

A — Titrage direct de l'eau normale par la solution de SCHALES lu à la burette

L — Titrage direct de l'eau à analyser (échantillon) lu à la burette

n, — Coefficient de proportionalité entre chlorosité et chlorinité (à la même température).

REMARQUES

- a) On conseille d'arrêter les virages dès que la coloration totale en violet clair est donnée par la première

goutte. On recommande de garder le témoin du titrage de l'eau normale pour les comparaisons.

- b) Ions gênants: I^- , Br^- , CN^- , SCN^- donnent avec $Hg(II)$ des composés peu ionisés.
- c) La solution de l'indicateur de **diphénylcarbazone** ne se conserve qu'en flacon fumé et au frigidaire.
- d) On peut faire une solution de **SCHALES** à 30 grammes par litre pour les eaux fortement salées.

L'avantage de la méthode est qu'elle est "propre": les réactifs ne donnent pas de taches noires comme le nitrate d'argent.

REACTIFS

1) Solution de **SCHALES** préparée d'après la formule suivante:

3 grammes de nitrate mercurique [$Hg(NO_3)_2$]
pur en plaques,
dissoudre dans 40 ml d'acide nitrique normal et
300 ml d'eau,
compléter jusqu'à 1 litre avec l'eau distillée.

2) Acide nitrique normal, NO_3H , N/1.

3) Indicateur: solution alcoolique (95°) à saturation de **diphénylcarbazone** ($C_{13}H_{12}N_4O$).

II — METHODE AU NITRATE MERCURIQUE

(Indicateur: **nitroprussiate**)

Principe:

On titre par le nitrate mercurique et comme indicateur de concentration de Hg^{2+} on utilise le **nitroprussiate** qui donne un trouble blanc de nitroprussiate mercurique en milieu acide.

Mode opératoire:

- 1) Prélever 10 ml d'échantillon contenant de 0,8 à 3 mg Cl^-

- 2) Ajouter quelques gouttes d'acide nitrique.
- 3) Ajouter 0,3 ml de l'indicateur (nitroprussiate).
- 4) Titrer par le nitrate mercurique jusqu'à apparition d'un précipité blanc. On recommande d'avoir un écran noir pour mieux apercevoir le trouble à la fin du virage.

Calcul:

Voir formule dans la méthode précédente.

REMARQUE

- a) On connaît le titre de la solution de nitrate mercurique par l'eau normale de titre connu ou par une autre solution de chlorure de concentration rigoureusement connue et voisine de celle de la solution à doser.
- b) Ions gênants: Br^- , SCN^- , beaucoup de SO_4^{2-} , etc. donnent des composés peu ionisés avec Hg (II).

Réactifs:

- 1) Solution de nitrate mercurique [$\text{Hg} (\text{NO}_3)_2$] environ de 0,02 N à 0,03 N.
- 2) Acide nitrique normal NO_3H N/1.
- 3) Indicateur: Nitroprussiate de sodium en solution à 10% (en flacon noir).

oooOooo

MODE DE PRELEVEMENT DE L'EAU

Recueillir un échantillon de l'eau en surface ne présente aucune difficulté. Par contre, pour récolter de l'eau en profondeur, on se sert de bouteilles à eau qui consistent toutes en un tube de métal (ou mieux, de matière plastique que l'eau salée n'attaque pas). Ainsi on emploie dans les campagnes océanographiques divers modèles de bouteilles comme, par exemple, Negretti et Zambra, Pettersen-Nansen ou Ricard, etc... Ces bouteilles se ferment automatiquement à la profondeur désirée par le système d'un petit poids dit "messenger" qui agit sur des leviers actionnant la fermeture.

Pour prélever l'eau à une profondeur d'un à quinze mètres, à défaut d'une bouteille avec fermeture automatique, ou peut se servir d'une bouteille ordinaire en verre, tout à fait simple, bien lestée et bien bouchée précédemment. Par le double fil, on tire le bouchon au moment où la bouteille a atteint la profondeur voulue, marquée par graduation sur la corde. Ainsi, la bouteille se remplit complètement au niveau de cette couche d'eau qui nous intéressait.

oooOooo

CONSERVATION DES ECHANTILLONS D'EAU

On recommande de conserver les échantillons d'eau récoltée qui ont servi à des analyses ultérieures, par exemple à déterminer la chlorinité, dans les flacons de 200 ml en polyéthylène fermés par un bouchon vissé donnant l'herméticité totale pour éviter la moindre évaporation. Le flacon doit toujours être soigneusement rincé deux fois avec l'eau de l'échantillon à conserver. Le numéro de la station (position géographique), la date, l'heure et la profondeur doivent être notés sur une étiquette fixée sur le flacon.

RECHERCHES HYDROLOGIQUES

Il convient de présenter quelques résultats obtenus par la méthode de SCHALES. Voici un extrait des "minimums" (Tableau I) et des "maximums" (Tableau II) d'après les analyses de l'eau de la Gironde (Bordeaux) de l'année 1962.

TABLEAU I

Les "minimiums" de teneur en NaCl dans les analyses de l'eau de la Gironde (Bordeaux) en 1962.

Date	Prélèvement	Coefficient	Hauteur l'eau la veille à La Réole	Cl ⁰ / ₀₀	S ⁰ / ₀₀
XXI	P.M.	111	4,89	0,0061	0,011
XVI	P.M.	96	1,56	0,0065	0,012
IV	P.M.	108	2,24	0,0067	0,012
XVII	P.M.	85	0,73	0,0075	0,014
IIIV	B.M	89	5,63	0,0078	0,014

TABLEAU II

Les "maximums" de teneur en NaCl dans les analyses de l'eau de la Gironde (Bordeaux) en 1962.

Date	Prélèvement	Coefficient	Hauteur j'eau la veille à La Réole	Cl ⁰ / ₀₀	S ⁰ / ₀₀
16.IX	P.M.	116	0.17	0,2070	0,301
15.X	P.M.	116	0,00	0,1517	0,284
30.X	P.M.	87	—0,20	0,1549	0,280
1.IX	P.M.	85	0.30	0,1201	0,217

Explications supplémentaires pour les tableaux I et II:

eau normale: 19,369 Cl ⁰/₀₀

prise d'échantillon à analyser: 50 ml

1 cc E.N. 1/10 = 3,48 ml (lecture moyenne)

Alpha = 0,55658

P.M. — pleine mer

B.M. — basse mer

Cl — chlorinité

S — salinité

Comme une illustration des recherches hydrologiques dans le régime des estuaires, je présente un exemple: une remarquable "langue salée" dans l'embouchure et le cours de l'Aliso (Sud-Ouest du Cap Corse), l'influence de l'eau de mer dans l'estuaire de cette rivière (le 10 septembre 1963) (fig. 1). On y voit graphiquement que dans l'Aliso, l'eau salée se place au fond et remonte assez loin du rivage. L'eau, tout à fait douce, a été retrouvée au point n.° 710 (fig. 2).

On y a aperçu également (4) que l'influence des apports d'eau douce par l'Aliso est très importante dans la Baie de Saint-Florent (Corse) du point de vue de répartition des Fo-

Fig. 1. «Langue salée» dans l'estuaire d'Aliso

Fig. 2. Points de prélèvement.

raminifères (*). On a donc, à proximité de l'embouchure d'Aliso, une microfaune très pauvre (conditions écologiques). J'ai confirmé cette observation préalable en faisant une coupe hydrologique, du Sud au Nord, qui nous a montré un remarquable point "d'occlusion" (3) — l'influence de l'eau douce dans le golfe.

CONCLUSION

Ces deux méthodes présentées ci-dessus sont très simples et commodés pour la détermination de la chlorinité de l'eau saumâtre (peu salée). Elles donnent des résultats suffisamment exacts pour les travaux océanographiques (hydrologiques) de recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1 — CHARLOT G.

1961 — Les méthodes de la chimie analytique

(*) Détermination des Foraminifères par Madame Y. Le Calvez du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B.R.G.M.) — Paris, France.

(Analyse quantitative minérale)
Masson et Cie édit., Paris (1024 p.).

2 — DEFANT A.

1961 — Physical oceanography (vol. I).
Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (729 p.).

3 — DULEMBA J. L.

1964 — Aperçu sur la chloruration de l'eau de mer dans le Golfe de Saint-Florent et de l'eau dans l'estuaire de l'Aliso (Corse).
Cahiers Océanographiques C.O.E.C. Paris, XVIème année, n.º 7, juillet-août, pp. 557-563, 3 fig., 5 tableaux, (résumé en anglais).

4 — DULEMBA J. L.

1964 — Contribution à l'étude sédimentologique et océanographique du Golfe de Saint-Florent et alentours (Corse).
Thèse de Doctorat, Université de Paris, exemplaire dactylographié: 219 pages, 11 planches 17 figures, 26 tableaux, 15 photographies (résumé en anglais et en espagnol).

5 — GUILCHER A.

1957 — Océanographie (hydrologie des océans et des mers).
Centre de Documentation Universitaire, Paris, 195 p.

6 — KNUDSEN M.

1962 — Prélèvement et conservation des échantillons d'eau, in *Rapports sur les déterminations de constantes destinées à l'établissement des tables hydrographiques*, *Service Central Hydro.* Paris (traduct.), n.º 315, p. 7-19.

7 — RODIER J.

1960 — L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. Eaux naturelles, eaux usées.
Dunod, Paris (358 p.).

ABSTRACT

The Application to Oceanography of methods of determining the chlorine content of briny water and some practical remarks

The classical method of MOHR-KNUDSEN for determining the chlorine content of salt water, well known to oceanographic physicists, cannot be used for studying the chlorinisation of briny waters around river mouths which have varying amounts of NaCl. It is applicable only to seawater having a high saline content. For this reason, the author of this article offers two methods of analysis of briny waters

with a view to facilitating, where possible, the work of oceanographers. In developing them, the author has analysed a large number of samples taken from a variety of sources in France.

During the course of these analysis, he has examined several methods of water analysis, as for example: the method of CHARPENTIER-VOLHARD, used in medicine, and others. The two methods which he recommends especially and which give the most satisfying results are those described above. They are:

- I — The SCHALES method ("Mercurimétrie", indicator: **diphénylcarbazon**),
- II — The mercuric nitrate method (Indicator: **nitroprussiate**).

RESUMO

APLICAÇÃO A OCEANOGRAFIA DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA CLORINIDADE DAS ÁGUAS SALÓBRAS E AS NOTAS PRÁTICAS

No caso da determinação da clorinidade das águas salóbras provenientes da proximidade da foz dos rios, com diversos teores em ClNa , o método clássico de **Mohr-Knudsen**, conhecido em oceanografia física, não pode servir nem ser empregado, porque é apenas destinado à água do mar de salinidade acentuada. Por este motivo o autor deste artigo apresenta aqui dois métodos de análise das águas salóbras que facilitarão por vezes o trabalho dos oceanógrafos. Ao aplicá-los, o autor efetuou uma longa série de análises de amostras originárias de diversas regiões francesas.

No decurso deste trabalho, examinou vários métodos de análise da água, sobretudo o método de **Charpentier — Volhard**, empregado na medicina, assim como outros, mas particularmente recomenda os dois métodos descritos no presente trabalho que dão resultados muito satisfatórios. São eles:

- I — Método de Schales (Mercurimetria. Indicador: **difenilcarbazona**);
- II — Método de nitrato de mercúrio (Indicador: **nitroprussiato**).