

**ANALYSE DU MOLYBDÈNE  
DISSOUS DANS L'EAU DE MER**



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

DOCUMENTS SCIENTIFIQUES DU CENTRE DE NOSY-BÉ

Document n° 29



juillet 1972

Centre ORSTOM de Nosy Be  
Madagascar

Document n° 29  
juillet 1972

Analyse du molybdène dissous  
dans l'eau de mer

par

Jean CITEAU<sup>✉</sup>

---

✉ Océanographe physicien au Centre ORSTOM de Nosy Be, Madagascar.



Résumé  
=====

La méthode de détermination du molybdène exposée ici, est une adaptation au travail à la mer, des techniques de TANAKA (1958) et de BACHMANN et GOLDMAN (1964). Quelques simplifications ont rendu "practicable", l'analyse de routine; elles ont aussi imposé l'étude de la stabilité du complexe coloré dosé en fonction de la constante diélectrique du milieu d'analyse.

=====

ABSTRACT

A method of molybdenum determination is described and discussed. Bearing in mind the work at sea, it is an adaptation for routine analysis of procedures already described by TANAKA (1958) and BACHMANN and GOLDMAN (1964). The simplification of the method makes also necessary to examine the effect of the dielectric constant of the solvent on the stability of the coloured complex.

=====

1 - INTRODUCTION

Il a été observé qu'un certain nombre d'éléments **traces** dont le molybdène, pouvaient se comporter comme des facteurs limitants en matière de productivité primaire :

ARNON et STOUT (1939), WALKER (1953) ont montré le rôle du molybdène dans la croissance des plantes et des algues. Des expériences faites dans un lac (GOLDMAN, 1960) ont permis de relier une année durant les accroissements du taux de photosynthèse à des additions d'acide molybdique ou de molybdate d'ammonium (fig. 1). On attribue au molybdène (ainsi qu'à d'autres oligo-éléments) une augmentation d'activité de la réductase des nitrates.

Parmi les méthodes de détermination du molybdène effectivement appliquées au milieu marin, on peut citer la spectrographie d'étincelles, la colorimétrie de complexes et une méthode d'analyse en continu développée par WILSON (1966) qui utilise le pouvoir catalyseur

des molybdates sur la réaction iodure-perborate. Seule méthode aisément accessible, la colorimétrie de complexes est elle-même partagée entre les tenants des complexes au dithiol (CHAN et RILEY, 1966) et ceux des complexes thiocyanés (TANAKA, BACHMANN et GOLDMAN déjà cités).

## 2 - DETERMINATION DU MOLYBDENE PAR LA METHODE AU THIOCYANATE

Principe :

a) Concentration de l'élément trace.

Le molybdène présent dans l'eau de mer est concentré par coprécipitation avec un hydroxyde métallique (bioxyde de manganèse), à pH constant. TANAKA (1958) définit comme suit la coprécipitation : phénomène par lequel "un précipité entraîne une très petite quantité d'autres éléments imprécipitables lors de l'absence de ce précipité". Le molybdène et le tungstène seront (sous certaines conditions) quantitativement coprécipités.

b) Le précipité est isolé par filtration, puis redissous en milieu chlorhydrique et additionné de thiocyanate. En milieu réducteur, le complexe  $\text{Mo}(\text{SCN})_5$  développe une coloration rouge dosée au spectrophotomètre à 465 nm.

## 3 - MODE OPERATOIRE

Réactifs utilisés :

- Solution tamponnée de sulfate de manganèse : à 2 g de sulfate de manganèse (sel hydraté), ajouter 1,2 l d'acide acétique glacial, 500 ml d'acétate de sodium 4 M et 500 ml d'eau distillée.

- Solution chlorhydrique à 20 % (20 ml d'acide environ 12 N sont amenés à 100 ml avec de l'eau distillée).

- Thiocyanate de potassium à 10 g par 100 ml de solution aqueuse.

- Ethanol

- Chloroforme

- Chlorure stanneux à 10 g par 100 ml de solution chlorhydrique normale. En raison de l'hydrolyse facile du chlorure stanneux, on le

préparera de la manière suivante : peser 10 g de chlorure stanneux dans un bécher ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (environ 12 N), chauffer doucement jusqu'à solubilisation; lorsque le liquide prend une teinte jaune on étend la liqueur encore tiède à 100 ml avec de l'eau.

Technique :

L'ensemble des opérations qui vont être décrites a été mené à bord du "VAUBAN". Sur le plan pratique, on peut simplement effectuer la précipitation et la filtration à bord, le reste des opérations précédant la détermination colorimétrique se faisant à terre :

à 500 ml d'eau de mer à analyser, on ajoute 20 ml de la solution tamponnée de sulfate de manganèse et 2 ml de permanganate. On amène ce mélange à ébullition commençante entre 80°C et 100°C. Après refroidissement, le précipité formé sera retenu sur filtre du type Millipore (HA 0,45  $\mu$ ). Ce précipité est lavé avec quelques millilitres d'une solution de tampon acétique (acide acétique - acétate de sodium) Sur le précipité, il y a absorption de molybdène. A ce stade la conservation de l'échantillon est possible, en vue d'analyse en série : le filtre sera plié sur lui-même et introduit soit dans un tube à essai, soit directement dans une fiole jaugée de 25 ml où s'effectueront les opérations futures. On se souviendra qu'en cas d'impossibilité de filtration à bord, une eau de mer contenant du molybdène et conservée en flacon de verre peut s'altérer par formation de silico-molybdates.

A la fiole jaugée de 25 ml contenant le filtre, on ajoute :

- 5 ml d'acide chlorhydrique à 20 %
- 3 ml de thiocyanate de potassium à 10%

après dissolution du précipité, on ajoute :

- 2 ml de chloroforme
- 3 ml de chlorure stanneux

Le volume de la liqueur sera ajusté à 25 ml avec de l'éthanol. Le mélange final ne comporte qu'une seule phase liquide; la qualité du filtre doit lui permettre de résister à l'ensemble de ce traitement.

Après dix minutes de développement, la mesure de l'absorbance se fait à 465 nm ; la cuve de référence contient de l'éthanol pur.

#### 4 - RESULTATS D'ESSAIS MENES SUR LES METHODES DE BACHMANN ET GOLDMAN ET DE TANAKA.

La plus ancienne des deux méthodes, celle de TANAKA, qui est d'ailleurs à l'origine de nombreux travaux, passe en revue les agents coprécipitants possibles. TANAKA a établi expérimentalement que la fixation du Mo (VI) sur le bioxyde de manganèse est étroitement liée au pH :

- elle est totale pour un pH compris entre 2 et 5
- elle est partielle si le pH est compris entre 5 et 9,5
- elle est nulle si le pH est supérieur à 10 (voir la fig. 2).

Quelques essais suffisent pour se rendre compte qu'il est facile d'atteindre des rendements de réaction reproductibles (taux de coprécipitation de 99 %). Par contre, la méthode et l'appareillage qu'il propose conviennent à la micro-analyse, mais non pour l'analyse de traces. De plus, le solvant utilisé (acétone) ne permet pas d'obtenir des colorations stables (les essais que nous avons pratiqués sur l'eau de mer ne se sont pas révélés satisfaisants ; les vitesses de dégradation sont trop rapides pour des analyses en série, et très sensibles à une élévation de température).

La méthode de BACHMANN et GOLDMAN utilise une extraction par solvant (tétrachlorure de carbone + alcool iso-amylque) du complexe thiocyané de molybdène (V) : le but de l'opération est de purifier le produit et de le séparer ainsi des autres complexes colorés possibles. Après 20 minutes de développement, la coloration du complexe est stable. Le principal inconvénient de cette méthode est d'être un peu lente ; une extraction reproductible exige des conditions définies de pH et de concentration en agent complexant (CHAN et RILEY, 1966), et il est permis de se demander si, dans le cas de l'eau de mer, elle ne constitue pas un luxe de précautions pour un bénéfice discutable : le tableau des différents éléments de l'eau de mer susceptibles de gêner la manipulation suggère, d'après l'abondance relative de ces éléments,

d'essayer la mesure colorimétrique sans séparation et éventuellement la complexation des corps gênants (cf. Tableau I).

La présente méthode utilise la technique de précipitation exposée par BACHMANN et GOLDMAN. Elle diffère par la suite, par la suppression de l'extraction, la suppression des catalyseurs ferreux et par l'essai de colorimétrie d'une phase unique.

#### 5 - REMARQUES SUR LES DIVERSES REACTIONS MISES EN JEU.

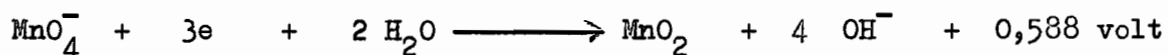
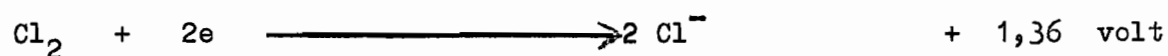
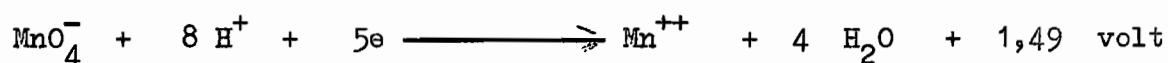
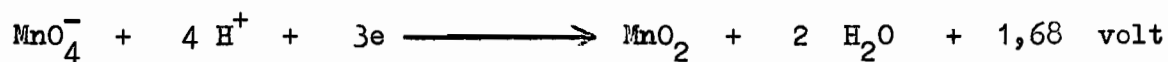
1) L'étape de filtration peut être rapide si l'on a obtenu une bonne floculation du précipité, et très lente si la taille des particules précipitées est très petite. A tout essai en eau douce on aura avantage à ajouter une pincée de chlorure de calcium afin de favoriser une bonne floculation.

2) L'intérêt de cette floculation peut lui-même être discuté, puisque nous sommes en présence de phénomènes de surface : les hydroxydes de métaux tétravalents précipitent généralement sous forme amorphe; très souvent, ces poudres amorphes ont un pouvoir d'absorption élevé et c'est un des arguments avancés par CHAN et RILEY (1966), en faveur de leur technique de précipitation : en laissant précipiter à température ambiante, le bioxyde de manganèse à partir du mélange éthanol-permanganate, on obtient effectivement un précipité très fin. Toutefois, à l'expérience, nous n'avons pas observé des rendements de coprécipitation supérieurs à ceux obtenus par la méthode de BACHMANN et GOLDMAN déjà cités. En outre, la taille des particules précipitées impose une filtration lente sur filtre de petite porosité.

Si l'on s'interroge sur la nature de l'association molybdène (VI) - bioxyde de manganèse, on peut dire que l'on se trouve en présence d'une fixation sur un oxyde hydraté ( $MnO_2$ ), de différents oxydes hydratés de fer, de molybdène, de tungstène, etc..., et dans ce cas, la formation d'une double couche est possible.



3) D'après la disposition des potentiels normaux d'oxydo-réduction, il peut y avoir oxydation, par le permanganate de l'ion chlore, et du molybdène dans ses états d'oxydation inférieurs (5 et 3). Les potentiels normaux des systèmes en présence, à 25°C, disposés dans l'ordre où se produisent les réactions sont :

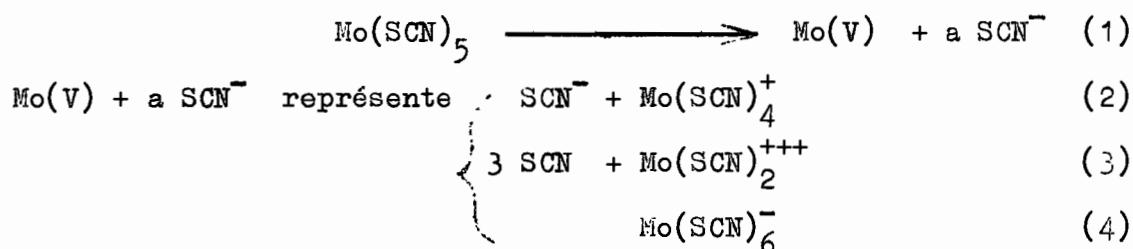


4) Le sulfate de manganèse utilisé dans la solution tampon acide acétique - acétate de sodium, permet d'abaisser le potentiel d'oxydo-réduction du permanganate, le rend plus doux comme oxydant; l'intérêt de la réaction est en effet de s'arrêter au stade  $\text{MnO}_2$ .

5) Les ions gênants sont ceux qui coprécipitent avec le molybdène et donnent des complexes thiocyanés dont les bandes d'absorption sont voisines de celle du thiocyanate de molybdène (5). Sur le tableau suivant ont été portés les éléments présents dans l'eau de mer pouvant donner des complexes thiocyanés. Une partie de ce tableau provient de GOLDBERG (1963), les valeurs des pics d'absorption proviennent de PINTA (1962).







- . les formes (2) et (3) sont moins colorées que Mo(SCN)<sub>5</sub>
- . la forme (4) absorbe dans l'U.V.

L'existence de corps parasites peut être décelée en traçant un diagramme de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde : on observe ainsi que dans le milieu alcool Isoamylique-éthanol, il existe un petit maximum secondaire voisin de celui dû à Mo(SCN)<sub>5</sub> (fig.3)

c) réduction de Mo(V) en Mo(III) si le milieu est trop réducteur :



En faisant varier les concentrations relatives des corps en présence (SnCl<sub>2</sub>, molybdate, HCL) on réalise le passage par les divers stades du molybdène tels qu'ils sont traduits par la figure 4 extraite de CHARLOT (1954), entre le bleu de molybdène (Mo III) et la coloration rouge de Mo(SCN)<sub>5</sub>.

d) l'observation d'un louche en milieu eau-acétone au bout d'une dizaine d'heures environ (et quelques minutes si la cuve de mesure est au voisinage d'un laveur à ultra-sons peut être due à deux causes :

- dégradation du thiocyanate (composé relativement fragile) en cyanure et degrés inférieurs du soufre ; la caractérisation du cyanure à l'acide picrique a été positive (mais ce n'est pas un test suffisant), la présence de sulfures a été reconnue à l'odeur en milieu suffisamment réducteur.

- l'hydrolyse du chlorure stanneux sous forme de colloïdes est également possible (la filtration sur papier filtre ordinaire ne suffit pas à retenir les particules formées).

Les solvants suivants ont été ajoutés à la phase aqueuse contenant le thiocyanate de molybdène (V) :

Tableau II

Solvant	$\epsilon$ (constante diélectrique à 25°C)
eau	78,5
glycérol	42,5
éthanol	24
acétone	20,7
alcool isoamylique	14,7
acide acétique	6,20
chloroforme	4,8
tétrachlorure de carbone	2,2

Pour rendre les mélanges possibles, l'alcool a été utilisé comme "liant" entre phases aqueuse et organique.

- pour l'eau, le glycerol, l'éthanol et l'acétone, la stabilité du complexe coloré est faible et va en croissant de l'eau à l'acétone. Pour l'alcool isoamylique, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, on peut constater que si l'on reste à l'intérieur de la zone homogène du diagramme ternaire eau-alcool-solvant (fig.5) on peut augmenter la stabilité du complexe en faisant croître la concentration relative du solvant ou en remplaçant ce solvant par un solvant de constante diélectrique plus faible.

Etendre le milieu à l'aide du mélange (éthanol + solvant) modifie donc les vitesses de réaction, les constantes d'équilibre et les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes en jeu. La limitation observée des réactions est liée à la polarité des molécules, c'est-à-dire

finalement à la constante diélectrique du mélange. Les formes (2), (3) et (4) représentent des complexes chargés, la diminution de E entraîne un déplacement de l'équilibre vers la forme moléculaire.

Ce raisonnement suppose bien entendu que les corps ajoutés sont chimiquement inertes, les polarisations diélectriques sont alors des propriétés additives :

A l'aide des relations donnant la polarisation d'un corps pur (CHARLOT et GAUGUIN, 1951), il est possible d'atteindre la constante diélectrique du mélange final :

$$P = \frac{E - 1}{E + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \begin{array}{l} M = \text{masse molaire} \\ d = \text{densité} \end{array}$$

et celle d'un mélange :

$$P = \frac{E - 1}{E + 2} \cdot \sum \frac{N_i M_i}{d} = \sum N_i P_i \quad \begin{array}{l} N_i = \text{fraction molaire du corps} \\ P_i = \text{polarisation du corps } i \end{array}$$

Il est plus simple et plus précis d'effectuer la mesure directe de E.

Une étude complète exigerait donc de retrouver la loi de variation du pK complexe en fonction de  $\frac{1}{E}$

Expérimentalement, on sait que cette loi est linéaire, fonction croissante, décroissante ou invariante de  $\frac{1}{E}$ , pour des bornes définies de  $\frac{1}{E}$ , suivant l'aptitude du solvant à échanger des particules.

Ici le choix du chloroforme comme solvant est un compromis entre des constantes diélectriques faibles et les possibilités de mélange avec l'eau et l'éthanol.

## 7 - LIMITES DE DETECTION - ETALONNAGE

La courbe reliant l'absorbance à la teneur en molybdène est linéaire de 0 à 20  $\mu\text{g}$ . La pente de la courbe d'étalonnage a été obtenue par surcharge de 5  $\mu\text{g}$ .

Des courbes d'étalonnages tracées dans les milieux éthanol-acide acétique, éthanol-alcool isoamylique, éthanol-chloroforme ont donné des pentes identiques aux erreurs de mesure près : la variation de l'absorbance est de 0,090 pour une surcharge de 5 µg.

Dans la gamme (0-20 µg) les mesures s'effectuent en cuve de 5 cm; au niveau de probabilité 95 %, la valeur correcte d'un dosage est :

$$\left( \text{moyenne des } n \text{ déterminations} \pm \frac{1}{n} \right) \mu\text{g/l}$$

n étant le nombre de déterminations.

La plus petite quantité détectés avec certitude est de l'ordre de 1 µg/l. Toutefois, la concentration des échantillons est toujours possible avec les mêmes quantités de réactifs opérant sur un volume double d'échantillon.

- la figure 6 donne des mesures d'absorbance dans le temps :

la stabilité est très bonne pour une eau distillée surchargée;  
pour une eau de mer et après dix minutes de développement, la coloration est stable une heure.

- la détermination du "blanc" peut se faire sur de l'eau distillée (avec CaCl<sub>2</sub>). Pour tenir compte du comportement des réactifs dans l'eau de mer, on peut également procéder ainsi :

deux essais sont menés l'un sur 500 ml, l'autre sur 1000 ml de la même eau de mer. Les mêmes quantités (en valeur absolue) de réactifs sont ajoutées chaque fois.

A<sub>1</sub> est l'absorbance mesurée pour l'essai de 500 ml d'eau de mer

A<sub>2</sub>            "-            "-            "-            1000 ml

K            "-            due aux réactifs

m pente de la courbe d'étalonnage

x teneur en molybdène de l'eau de mer :

On peut écrire    A<sub>1</sub> = mx + k

$$A_2 = 2 mx + k$$

La résolution de ce système fournit  $K = 2 A_1 - A_2 =$   
en cuve de 10 cm, K ainsi obtenu vaut : 0,077

(dans l'eau distillée la mesure directe du blanc avait fournit K =  
0,066).

#### 8 - QUELQUES RESULTATS

Quelques déterminations ont été effectuées en baie d'Ampasindava et au large dans le Canal de Mozambique, aux niveaux 0 m, 125-150 m, 700 m.

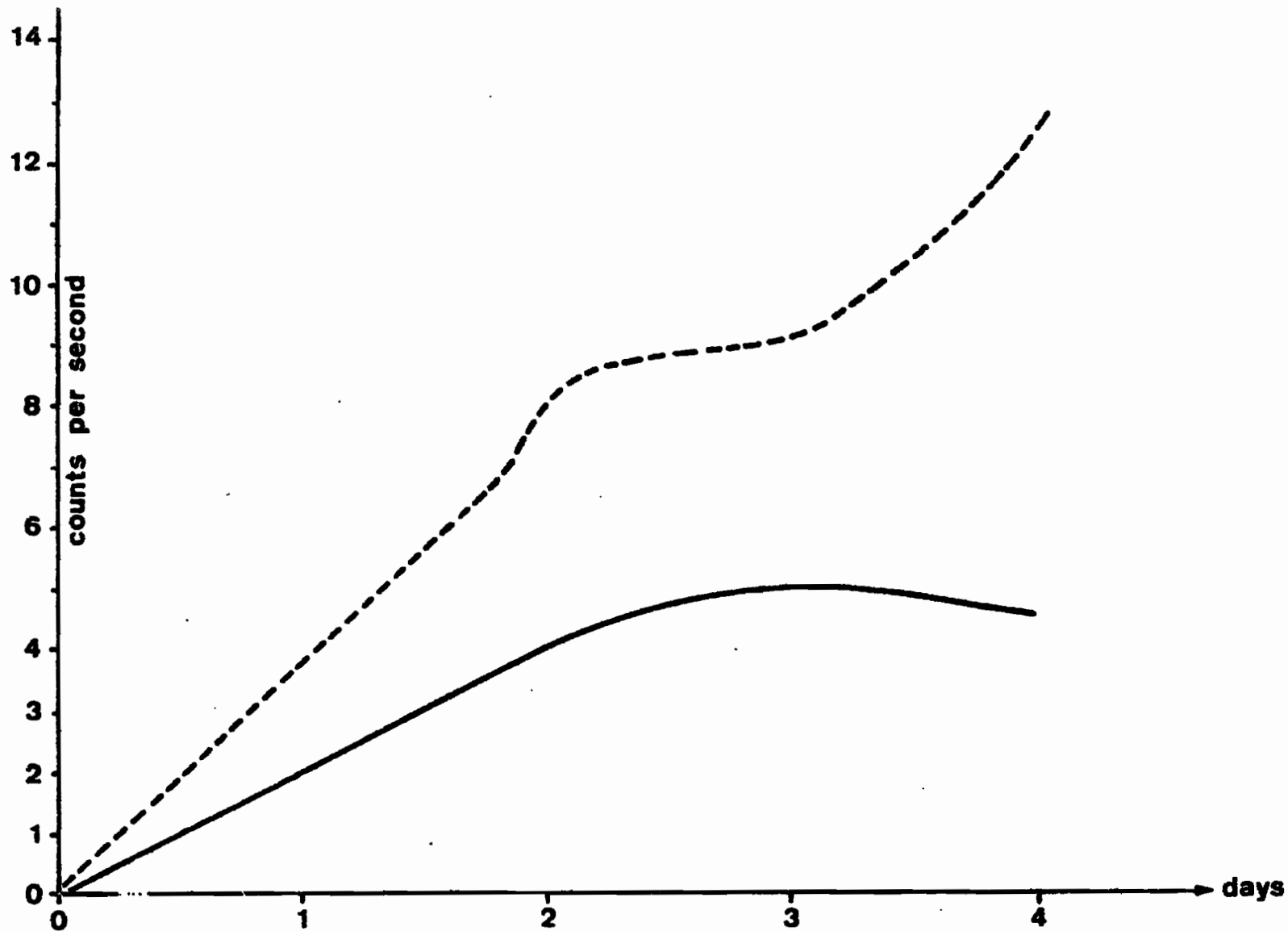
- la baie est en général plus riche ( $15 \mu\text{g}/\text{l}$ ) que le large ( $10 \mu\text{g}/\text{l}$ )
- les variations d'une station à l'autre sont plus importantes dans la baie (3 à  $17 \mu\text{g}/\text{l}$ ) qu'au large (4 à  $11 \mu\text{g}/\text{l}$ ).
- deux déterminations sur les eaux de pluie et deux déterminations sur les eaux du Lac Amparibé (Nosy-Bé) n'ont pas révélé de traces ~~de sables de molybdène.~~
- une teneur élevée ( $20 \mu\text{g}/\text{l}$ ) a été mesurée dans une eau de la baie d'Ambarora (Nosy-Be) à une période de poussée phytoplanctonique.
- les valeurs relevées dans la bibliographie sont les suivantes en  $\mu\text{g}/\text{l}$

- Océan Nord Atlantique	0,5 à 2
- Manche	12 à 16
- Pacifique	9 à 13
- Océan Indien	9,6 à 12,5

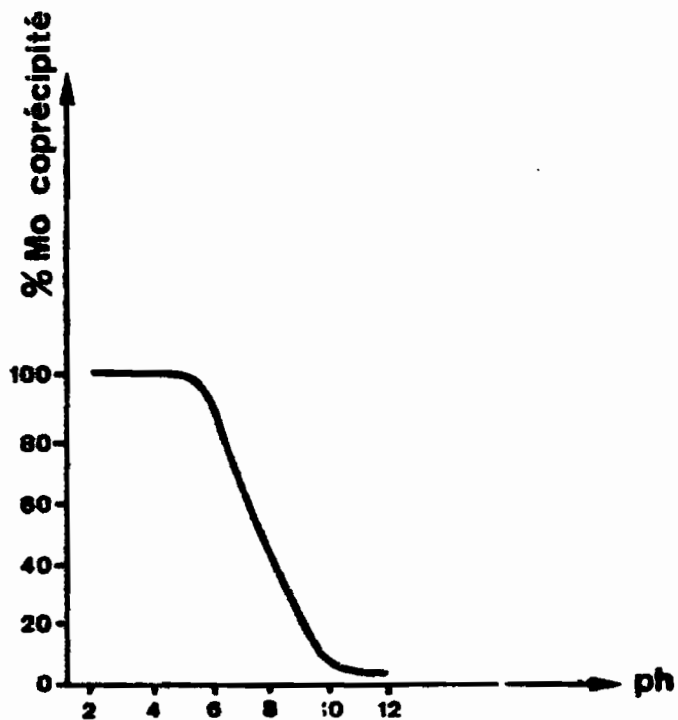
#### 9 - REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Alain SOURNIA, phytoplanctologiste au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, d'avoir été l'initiateur de ce travail, à l'occasion de ses propres recherches sur les poussées phytoplanctoniques en baie d'Ampasindava.

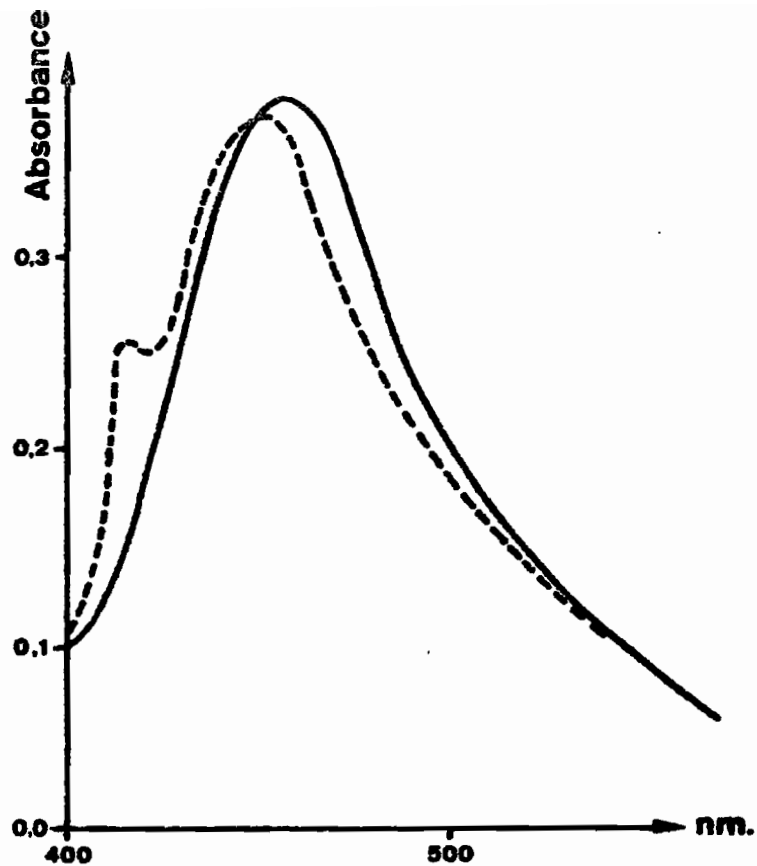




**Fig. 1-** (d'après Goldman 1960 - SCIENCE vol.132) - Stimulation in the rate of carbon fixation (as measured by  $C^{14}$  uptake) with the addition of molybdenum to a culture of Castle lake's natural phytoplankton population maintained at lake surface temperature and light. Solid line the control; broken line, the culture with 0.10 part of molybdenum per million added. This experiment was started on 29 June 1959.



**Fig. 2-** Pourcentage de molybdène coprecipité avec  $\text{Mn}^{02}$ , en fonction du pH, d'après TANAKA (1958).



**Fig. 3-** Spectres d'absorption obtenus dans les milieux éthanol-alcool isoamylique (---) et, éthanol-chloroforme (—)









- N° 13 - Sous-presse.
- N° 14 - CHABANNE (J.) ; PLANTE (R.) - Juin 1970.  
La pêche au chalut des crevettes Penaeides sur la côte ouest de Madagascar, Méthodes utilisées dans l'étude de la pêcherie. 15p. + 10 p. ht. (annex)
- N° 15 - FRONTIER-ABOU (D.) - Juin 1970.  
Dosage de l'azote sur 60 échantillons de sédiments superficiel de la Baie d'Ambaro. 16 p.
- N° 16 - DANIEL (J.) ; DUPONT (J.) ; JOUANNIC (C.) - Juin 1970.  
Etude de la relation entre le carbone organique et l'azote dans les sédiments de la Baie d'Ambaro. 11 p. + 9 figs. h.t.
- N° 17 - MAGNIER (Y.) ; PITON (B.) ; TERAY (A.) ; AH-KAM (D.) - Juillet 1970.  
Résultats des observations physico-chimiques en Baies d'Ambaro et d'Ampasindava de Juin 1969 à Février 1970. 66 p. + 3 figs h.t.
- N° 18 - Océanographie - Nutrition - Géologie - Août 1970.  
Organisation de la Bibliothèque de Nosy-Bé, 15 p. + 2 p. h.t.
- N° 19 - PITON (B.) ; MAGNIER (Y.) - Octobre 1970.  
Distributions horizontales et verticales de quelques propriétés physiques et chimiques en Baie d'Ambaro. 3 p. + 26 p. h.t.
- N° 20 - PITON (B.) ; MAGNIER (Y.) - Février 1971.  
Sur la détermination de la chlorophylle "a" dans l'eau de mer côtière tropicale. 14 p. + 9 figs. h.t.
- N° 21 - MAGNIER (Y.) ; PITON (B.) - Avril 1971.  
Observations physico-chimiques faites par le "Vauban" le long de la côte nord-ouest de Madagascar de Janvier à Septembre 1970. 8p. + 118 p.h.t.
- N° 22 - CHABANNE (J.) ; PRADO (J.) - Juillet 1 971  
Etude des concentrations de poissons obtenues par la lumière dans la région de Nosy-Bé - Madagascar. 19 p.
- N° 23 - CHABANNE (J.) ; PLANTE (R.) - Octobre 1971.  
Etude des rendements de la pêche au chalut des crevettes Penaeides sur la côte N.W. de Madagascar de 1966 à 1970. 19 p. + 10 figs. h.t. + 4 annex h.t. + 6 tableaux h.t.
- N° 24 - BOUR (W.) ; FRONTIER (S.) ; PETIT (D.) - Novembre 1971.  
Zooplancton d'une Baie Eutrophique Tropicale.  
- 1. Indications préliminaires par FRONTIER (S.)  
- 2. Méthodologie des prélèvements par PETIT (D.) et BOUR (W.)  
- 3. Situation écologique de la Baie d'Ambaro : Etude d'une radiale côte-océan par FRONTIER (S.) ; BOUR (W.) ; PETIT (D.)  
- 4. Cycle annuel des poids secs par PETIT (D.) et FRONTIER (S.)  
- 5. Etude statistique de la dispersion du plancton par FRONTIER (S.)  
95 p. + 67 p. h.t.
- N° 25 - MARCILLE (J.) - Février 1972  
Les stocks de crevettes Peneides côtières Malgaches. 14 p. + 10 figs.

- N° 26 - MACNIER (Y) ; PITON (B) ; CITEAU. - Avril 1972.  
Observations physico-chimiques faites par le "VAUBAN" dans l'Océan Indien de Novembre 1970 à Mars 1971. 3 p. 1 fig. h.t. - 127 p. h.t.
- N° 27 - CHABANNE (J). - Mai 1972.  
Etudes sur la biologie des *Caranx ignobilis*, *Caranx sexfasciatus* et *Caranx melampygus* de la région de Nosy-Bé. 42 p. 8 figs. 2 p. h.t.
- N° 28 - FRONTIER (S). - Juin 1972.  
Zooplancton d'une baie eutrophique tropicale.  
- 6. Répartition spatiale et annuelle de quelques taxons.  
Première partie :  
Cladocères, Euphausiacés, Mollusques.  
14 p. 50 figs.