

Conservation des échantillons d'eaux de mer destinés aux titrages de la chlorinité

par
[R. LEGENDRE] et M. MENACHÉ

La détermination de la chlorinité de l'eau de mer, telle qu'elle fut établie par Knudsen (1899), est l'opération fondamentale de l'océanographie. En effet, on en peut déduire la salinité et la densité qui, avec la température, définissent au mieux l'eau de mer en un point donné. Pour qu'elle soit utilisable, il faut l'obtenir, tout au moins pour les eaux du large, à 1 cg près par kg, ce qui oblige à observer strictement dans tous les détails la technique de Knudsen.

En ce moment où l'activité océanographique commence à reprendre en France, où pour la première fois des navires scientifiques, les frégates météorologiques, stationnent en permanence en un même point, où des expéditions s'improvisent, il nous a paru utile d'examiner les précautions à prendre pour conserver les échantillons d'eaux en vue d'une analyse à terre, lors d'une escale ou au retour, dans les conditions de précision nécessaires. En effet, des difficultés temporaires empêchent souvent que les titrations soient faites à bord aussitôt après les prises d'eaux. Il n'est guère d'expéditions qui n'aient été contraintes par le mauvais temps d'ajourner jusqu'à l'arrivée dans un port les analyses des eaux qu'elles avaient pu prélever. Bien souvent, il s'y ajoute le fait que les navires affectés temporairement aux recherches n'ont pas de laboratoires commodément installés et n'ont pas été suffisamment équipés pour

O. R. S. T. O. M.

Collection de Références

n° 17488

les travaux d'analyses chimiques à bord. Il faut aussi tenir compte actuellement de la difficulté de se procurer en nombre suffisant à l'étranger les pipettes, les burettes et les ampoules d'eau normale dont il faudrait pourvoir tous les navires affectés pour un temps à des missions scientifiques. Enfin, les techniciens embarqués entraînés à faire des analyses précises sont encore trop peu nombreux.

Bien entendu, on ne peut ajourner toutes les analyses. Celles qui concernent les éléments dont la concentration varie rapidement du fait du plancton : acide carbonique, ions H, oxygène, phosphates, silicates, azote sous ses diverses formes, ne peuvent attendre. Celle des halogènes globalement définis par la chlorinité

La même année, Nansen signalait que trois échantillons d'eaux des croisières trimestrielles, mis en bouteilles de verre vert, bouchées au caoutchouc et envoyées à Christiania pour contrôle des analyses volumétriques à bord par des mesures gravimétriques à terre, n'avaient montré qu'un écart moyen de 0,002‰ Cl et maximum de 0,006‰.

En 1909, Ekman contrôla la stabilité de la chlorinité d'une eau normale P conservée en ampoules scellées. Il trouva :

décembre 1905	Cl = 19,4482 ± 0,0006
juillet 1907.....	Cl = 19,4525 ± 0,0006
août 1907	Cl = 19,4548 ± 0,0002

Avec une autre eau normale VI, il obtint :

septembre 1900	Cl = 19,3800 ‰
août 1902.....	Cl = 19,3798 ‰
octobre 1905... ..	Cl = 19,3794 ‰
août 1907.....	Cl = 19,3792 ‰

soit pour l'une, en un an et demi, une augmentation de 0,0066‰, de l'ordre des écarts d'analyses, et pour l'autre, en sept ans, une diminution insignifiante de 0,0008‰.

Cependant, en 1924, Giral, titrant l'eau normale de Copenhague, contenue dans des ampoules scellées, signala qu'elle change légèrement de composition avec le temps en même temps que le verre se corrode. De ce fait, la chlorinité indiquée sur l'étiquette du récipient augmenterait de 0,1 à 0,15‰ Cl.

En 1930, Freundler et Mlle Pilaud soulignèrent à leur tour la lente attaque du verre des ampoules d'eau normale où apparaissent souvent des paillettes de silice qui flottent dans le liquide. Sans affirmer l'effet de cette attaque sur le titre en chlore, ils préconisèrent, après Gabriel Bertrand, l'emploi pour référence d'une solution de chlorure de sodium titrée préparée dans chaque laboratoire, laquelle n'attaque pas le verre des tubes mais a l'inconvénient de moisir, nécessitant l'addition d'un antiseptique.

En 1932, les deux mêmes auteurs affirmèrent que la chlorinité d'une eau augmente avec le temps et que la correspondance entre les titres gravimétrique et volumétrique est meilleure pour les eaux fraîchement recueillies que pour celles conservées un certain temps. Toutefois, ils rattachaient ce fait aux idées de Freundler sur les transmutations de l'iode et l'expliquaient par la transformation d'une association iodée non précipitable par le nitrate d'argent en une autre forme précipitable plus complètement.

En 1932 également, Wüst, ayant répété après le retour en Allemagne du *METEOR* les déterminations de chlorinité faites à bord, indiqua que la teneur en chlore tend à augmenter pen-

dant le stockage. Opérant sur des bouteilles d'eau de 200 ml, les unes aux deux tiers pleines après un premier dosage, les autres pleines et simplement bouchées ou à fermeture paraffinée, il constata les écarts suivants pour mille :

Bouteilles incomplètement remplies.....	+ 0,011
Bouteilles pleines bouchées.....	+ 0,004
Bouteilles pleines à fermeture paraffinée.....	+ 0,002

En 1940, E. H. Thompson rendit compte d'essais sur des eaux titrées immédiatement à la mer par le *CULVER* en janvier 1939 et analysées de nouveau pendant les quatre mois suivants. Les bouteilles avaient été rincées avec de l'eau de la prise avant d'être emplies et bouchées. Pensant que la principale cause d'erreur pouvait être la chute dans le liquide, au moment du débouchage, de cristaux de sel formés par évaporation sur le bouchon et l'orifice, il prit le soin, avant d'ouvrir, de laver l'extérieur à l'eau distillée et d'essuyer ; les échantillons d'eau n'avaient pas changé de chlorinité. Wüst ayant manifesté la crainte, dès que la bouteille est débouchée, d'une évaporation rapide au point d'éliminer les avantages d'une titration répétée, Thompson s'assura qu'une bouteille d'eau en équilibre de température avec le local où l'on opère peut rester débouchée pendant quatre heures sans que la teneur en chlore varie. Il attribua les écarts signalés aux variations de température et surtout au mauvais bouchage et considéra la conservation des eaux en bouteilles comme étant sans effet sur la chlorinité.

Enfin, les contrôles effectués à maintes reprises par Knudsen et ses collaborateurs des titres des différents échantillons d'eaux normales conservés en ampoules de verre scellées ne leur ont jamais révélé de modifications sensibles de la chlorinité, quelle que soit la durée du stockage.

Harvey, en 1941, a rappelé les changements observés dans l'eau de mer conservée, en ce qui concerne les bactéries, la matière organique, l'ammoniaque, les phosphates, et Zo Bell, en 1946, a résumé les divers autres travaux sur les mêmes sujets, où l'on ne trouve aucune indication de variations concomitantes de chlorinité.

Pour nous faire une idée des possibilités de retarder les titrages chlorométriques, de les effectuer sur des eaux conservées un certain temps en bouteilles hermétiquement closes, et pour préciser les précautions à prendre, nous avons examiné des eaux de mer prélevées au large de Concarneau en 1945 et

L'eau mise en expérience a été recueillie le 25 août 1947, en surface, entre les Glénans et l'Île aux Moutons, à 20 km de la côte. Une partie en a été stockée telle qu'elle, ou additionnée d'antiseptiques, une autre a été filtrée sur papier, une autre encore sur verre fritté de porosité 3.

Les échantillons ont été répartis le jour même dans des vases en verres très peu solubles ; verre Pyrex et verre vert (bouteilles à eau de la source Perrier). Deux des vases en verre Pyrex ont été paraffinés intérieurement. Tous les flacons en verre Pyrex : ballons ou erlenmeyers, ont été bouchés soigneusement avec des bouchons en caoutchouc ou en liège paraffiné. Pour parfaire l'étanchéité, on a recouvert bouchons et goulots de paraffine fondue, puis on a coiffé ceux-ci de capuchons de caoutchouc mince solidement ligaturés sur les goulots. Les bouteilles à eau Perrier ont été fermées par leur bouchon spécial en caoutchouc qui se visse dans le goulot et comporte un disque de caoutchouc qu'on rabat sur l'orifice. Deux autres échantillons ont été conservés dans des flacons en verre blanc

11. Eau de mer filtrée sur papier. Erlenmeyer en verre Pyrex incomplètement rempli. Obscurité.
12. Eau de mer filtrée sur verre fritté. Ballon en verre Pyrex incomplètement rempli. Lumière.
13. Eau de mer filtrée sur verre fritté. Ballon en verre Pyrex incomplètement rempli. Obscurité.
14. Eau de mer filtrée sur verre fritté. Erlenmeyer en verre Pyrex paraf-

Les mesures de chlorinité ont donné :

Echantillon	Eau (1)	Verre (2)	Eclairé (3)	Cl ‰ après la prise (1947)	Cl ‰ un an après (1948)	Ecart
1	B	P	L	19,51	19,51	0,00
2	B	P	O	19,51	19,51	0,00
3	B	Pp	L	19,51	19,505	-0,005
4	B	V	L	19,51	19,505	-0,005
5	B	V	O	19,51	19,51	0,00
6*	B	B	L	19,53	19,575	+0,045
7 HgCl ₂	B	P	L	19,49	19,49	0,00
8* toluène	B	P	L	19,505	19,545	+0,04
9 éther	B	P	L	19,495	19,48	-0,015
10	Fp	P	L	19,56	19,575	+0,015
11	Fp	P	O	19,535	19,535	0,00
12	Fv	P	L	19,40	19,385	-0,015
13	Fv	P	O	19,39	19,39	0,00
14*	Fv	Pp	L	19,40	19,40	0,00
15*	Fv	B	L	19,41	19,435	-0,025
16	Fv	V	L	19,40	19,385	-0,015
17	NaCl	P	L	20,99	20,985	-0,005

(1) B, eau de mer brute ; Fp, eau de mer filtrée sur papier ; Fv, eau de mer filtrée sur verre fritté.

(2) P, verre Pyrex ; Pp, verre Pyrex paraffiné ; V, verre vert.

(3) L, lumière ; O, obscurité.

Les chlorinités ont été déterminées par la méthode de Knudsen, avec une burette graduée en 0,05 ‰ ; on pouvait y apprécier 0,005 ‰ ; les résultats ne sont certains qu'avec une approximation de l'ordre de $\pm 0,01$ ‰.

Les astérisques indiquent les vases insuffisamment bouchés, à fermeture non étanche, dont la chlorinité a sensiblement augmenté avec le temps. Le n° 14, bien que mal bouché, n'a pas présenté de variation.

On remarquera que l'écart est nul pour tous les vases bien bouchés conservés à l'obscurité, tandis que certains de ceux exposés au jour ont présenté une variation de chlorinité de $\pm 0,015$ ‰, qui reste cependant dans les limites des écarts de mesures.

A cette série d'essais faite en Bretagne, nous pouvons en ajouter une autre moins étendue faite à Monaco par l'un de nous (Menaché) dans des conditions un peu différentes.

De l'eau de mer fut puisée au large, en mai 1947, et l'on y ajouta des quantités diverses d'eau distillée pour en préparer sept mélanges de concentrations décroissantes. De chacun de ces mélanges, on détermina la chlorinité par gravimétrie, en tenant compte de la correction de brome. On répartit ensuite

Ces deux séries d'essais suffisent pour conclure qu'il est possible de conserver pendant une année au moins des échantillons d'eau de mer sur lesquels on veut pratiquer la chlorométrie, sans craindre d'erreurs systématiques du fait d'un stockage prolongé.

Toutefois, un certain nombre de précautions sont à prendre, simples et banales sans doute, mais qu'il peut être utile de préciser et de rappeler.

1. Peut-on transvaser directement l'eau de mer de la bouteille de prise d'eau dans le vase où elle sera conservée, ou vaut-il mieux la débarrasser d'abord du plancton et des particules qu'elle tient en suspension ?

Les eaux brutes que nous avons stockées n'ont pas montré après un an de plus grands écarts de concentration en chlore que celles que nous avons filtrées grossièrement sur papier ou plus finement sur verre fritté, et ces écarts n'ont rien de systématique. Même dans les cas où les eaux étant restées exposées à la lumière, le plancton y a plus ou moins pullulé, s'agglomérant après sa mort en grumeaux flottant dans le liquide, la chlorinité n'a pas subi de variation sensible. Il est vrai que la matière organisée qui s'est formée ne constitue qu'une masse infime dont la teneur en chlore doit être très voisine de celle de l'eau où elle baigne.

Les eaux filtrées gardées à la lumière sont restées limpides, sans dépôt, tandis que les eaux brutes se sont chargées de grumeaux. Mais on remarquera aussi que dans nos essais de Concarneau, les eaux filtrées sur papier ont une chlorinité légèrement supérieure à celle des eaux brutes, ce qui s'explique sans doute par l'évaporation qu'elles ont subi pendant le temps de leur passage dans l'entonnoir. Par contre, celles qui ont été filtrées sur verre fritté présentent une chlorinité un peu faible, et nous pensons que la cause en est due à l'eau restée dans le verre fritté après son lavage à l'eau distillée quand on n'a pas pris soin de le sécher longuement à l'étuve avant l'emploi.

Il nous paraît donc préférable de verser directement l'eau de la bouteille de prise dans le vase où on la conservera, sans aucune manipulation intermédiaire. Tout séjour et surtout tout écoulement prolongé au contact de l'air risquent de causer une évaporation et par suite une légère augmentation de la teneur en chlore.

Bien entendu, on commence par rincer à deux ou trois reprises le vase avec un peu de l'eau qu'on y mettra et on l'égoutte soigneusement après chaque rinçage.

2. Vaut-il mieux, comme on l'a parfois recommandé, tuer le plancton dans l'eau de mer qu'on veut conserver en ajoutant un antiseptique à celle-ci ?

Nos expériences semblent en démontrer l'inutilité.

La survie du plancton modifie les teneurs en oxygène et en acide carbonique; sa pullulation pendant quelque temps épuise certains sels dissous: nitrates, phosphates, silicates, mais elle ne produit qu'une masse trop faible de substances organisées en suspension pour modifier la teneur en chlore.

3. Faut-il emplir les bouteilles jusqu'au voisinage du bouchon ou peut-on les laisser entamées, par exemple après un premier dosage ?

Malgré les constatations de Wüst, nous croyons qu'il est indifférent de garder l'eau dans des bouteilles plus ou moins pleines, à deux conditions: d'abord que la fermeture soit hermétique, ensuite qu'on ne néglige pas d'agiter le contenu de la bouteille et de mouiller toutes ses parois internes avant de la déboucher, comme nous l'avons fait avant chaque analyse. Si la bouteille n'est pas emplie, qu'une atmosphère d'un certain volume surmonte le liquide, l'air s'y sature de vapeur d'eau à la température d'entreposage; et si celle-ci subit des variations marquées, chaque refroidissement provoque une condensation de vapeur d'eau sur les parois internes en contact avec l'air.

Les gouttelettes d'eau condensées sur la paroi sont de l'eau pure; l'eau restant en masse au-dessous est enrichie en chlore.

Si le bouchage est défectueux, chaque variation de pression due soit à l'échauffement de l'eau, soit aux à-coups de pression extérieure, extrêmement fréquents comme nous le verrons plus loin, provoque l'évasion d'une petite quantité de vapeur d'eau et concentre de plus en plus l'eau liquide restant dans la bouteille.

Il est donc préférable, somme toute, de stocker des bouteilles pleines.

4. Est-il indifférent de garder les échantillons d'eau à la lumière ou à l'obscurité ?

Nos essais ne montrent pas de variations systématiques de la chlorinité dues à l'éclairement; les écarts de 0,015‰ observés dans certains vases après un an d'exposition au jour restent dans les limites de précision des mesures; cependant on remarquera que toutes les eaux conservées à l'obscurité présentent une chlorinité tout à fait constante.

La lumière favorise la pullulation du phytoplancton, des Diatomées et des algues. Elle provoque l'altération du caoutchouc qui durcit et devient cassant; la plupart des capuchons en feuille mince de caoutchouc dont nous avons enveloppé le bouchon et le goulot des bouteilles s'effritait après un an de conservation au grand jour. Enfin, les variations de température sont bien plus grandes dans les vases soumis à l'éclairement diurne que dans ceux mis en caisses dans un lieu constamment obscur, et nous avons déjà vu leurs effets sur

l'évaporation, la condensation sur les parois et les fuites de vapeur à travers un bouchage défectueux.

Toutes ces raisons rendent préférable le stockage à l'obscurité.

5. La qualité du verre intervient-elle ?

Les deux genres de verre sur lesquels nous sommes en mesure d'avoir une opinion sont le verre Pyrex et le verre vert, tous deux pratiquement insolubles : ni l'un ni l'autre n'a provoqué des variations sensibles de la chlorinité. Les flacons en verre blanc ordinaire et ceux en verre d'Iéna étaient bouchés à l'émeri ; l'augmentation de la chlorinité après un an y a été considérable et du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse du verre blanc relativement soluble ou du verre d'Iéna aussi insoluble que le verre Pyrex et le verre vert ; elle semble attribuable à l'évaporation à travers une fermeture défectueuse et non à la qualité du verre.

Le verre vert a pour lui sa couleur qui diminue la prolifération des cellules végétales vivantes à la lumière ; il a, ainsi que le verre Pyrex, une plus grande résistance aux chocs mécaniques qui n'est pas à dédaigner. Les canettes à bière et les bouteilles à eau gazeuse Perrier nous ont paru recommanda-

l'éther ou le toluène et nécessite un égouttage à chaud pour qu'il ne reste en surface qu'une très mince pellicule de paraffine, sinon on risque que l'enduit solidifié craquèle et ouvre des voies capillaires à l'évaporation. Les bouchons en liège paraffinés, enfoncés à la main dans les goulots tendent souvent au cours du stockage à remonter spontanément quand la pression de vapeur augmente par l'élévation de la température. On peut les assujettir au moyen d'une bride fixée sur le goulot.

Les bouchons de caoutchouc sont préférables à condition

extérieur, bien plus grands à travers un bouchage de verre rodé qu'à travers l'orifice capillaire d'une ampoule, bien moindres à travers un bon bouchage au liège. Ces échanges sont d'autant plus importants que les vases sont moins emplis. L'influence des fluctuations thermiques est dix fois moindre que celle des

En résumé, on peut stocker des eaux de mer telles qu'elles, sans filtration ni antiseptisation préalable. Il y a intérêt à les transvaser le moins possible. De préférence on emploiera des bouteilles en verre insoluble, emplies complètement, qu'on gardera à l'obscurité et à température aussi constante que possible. Le bouchage doit être très soigné de façon à obtenir une fermeture parfaitement étanche; on proscriera les bouchons de verre rodés et on préférera ceux de caoutchouc à ceux de liège. Le débouchage ne se fera qu'après contrôle de la fermeture, nettoyage extérieur et agitation du flacon.

Les canettes à bière, en particulier, remplissent parfaitement les conditions majeures qui viennent d'être précisées (verre insoluble, étanchéité parfaite, tamisage de la lumière). Elles sont donc à recommander.

En observant ces diverses précautions, infimes et minutieuses certes, mais nécessaires pour être sûr des résultats, on peut très bien différer les dosages de chlorinité jusqu'au retour du navire à terre et même jusqu'à l'arrivée des échantillons d'eaux dans un laboratoire spécialisé.

BIBLIOGRAPHIE

EKMAN (V. W.). — Report of the central Laboratory. *Rapports et P. V. Cons. perm. intern. explor. mer*, XI, 1909, p. XXII-XXIII.

FORCH (K.), KNUDSEN (M.) und SÖRENSEN (S. P. L.). — Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der hydrographischen Tabellen. *Mém. Ac. R. Sc. et Lettres de Danemark*, (6) XII, 1902, p. 23 et 86.

FREUNDLER (P.) et PILAUD (Mlle M.). — Sur l'eau normale méditerranéenne. *Bull. Stat. océanogr. Salammô*, n° 19, 1930, p. 1-28; n° 26, 1932, p. 1-19.

GIRAL (J.). — Rapport sur l'eau normale. *Bull. Comm. intern. explor. scient. Mer Méditerranée*, n° 10, 1924, p. 50-51.

HARVEY (H. W.). — On changes taking place in sea-water during storage. *Journ. mar. biol. Ass.*, XXV, 1941, p. 225-233.

JACOBSEN (J. P.) and KNUDSEN (M.). — Urnormal 1937 or primary standard sea-water 1937. *Ass. d'Océanogr. physique, Public. scient.*, n° 7, 1940, 38pp.

SABROU (L. G.). — Rapport sur la réunion des assistants hydrographes à Copenhague et sur les méthodes d'analyse en usage dans les laboratoires du Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. *Bull. Mus. Océanogr, Monaco* n° 22, 1904, p. 30.

THOMPSON (E. H.). — Effects of delayed titration on chlorinity determination. *Journ. mar. Research*, III, 1940, p. 268-271.

TIAN (A.). — La ventilation spontanée des vasés. *Ann. Fac. Sc. Marseille*, (2) XIX, 1948, p. 155-178.

WÜST (G.). — Das ozeanographische Beobachtungsmaterial. *Wiss. Ergebn Atlant. "Meteor"*, 1925-27, IV, Zweiter Teil, 1932, p. 6-7.

ZO BELL (C. E.). — Marine Microbiology. Waltham, 1946, p. 36-38.

N° 957.

28 Septembre 1949.

BULLETIN
DE
L'INSTITUT OCÉANOGRAPHIQUE

(Fondation ALBERT I^{er}, PRINCE DE MONACO)

—◆—
Conservation des échantillons d'eaux de mer
destinés aux titrages de chlorinité

par

R. LEGENDRE et M. MENACHÉ