

Note technique

ADAPTATION D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE POUR LE DOSAGE EN MER DES GAZ DISSOUS : AZOTE, OXYGÈNE ET GAZ CARBONIQUE TOTAL

CLAUDE OUDOT* et BRUNO WAUTHY**

Océanographes physiciens O.R.S.T.O.M.

* C.R.O., BP V-18, Abidjan (Côte d'Ivoire)

** O.R.S.T.O.M., BP 1286, Pointe-Noire (Rép. Pop. Congo)

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent un appareillage pour la mesure en mer des gaz dissous : oxygène, azote et gaz carbonique total. Cet appareillage est une modification d'un chromatographe en phase gazeuse classique du commerce pour l'adapter aux conditions particulières du milieu marin. La durée de l'analyse d'un échantillon d'eau de mer est inférieure à 6 minutes pour la détermination de O_2 et N_2 et à 4 minutes pour celle du CO_2 total. La précision relative ($\pm 2 \sigma$) est de $\pm 1,0 \%$ pour O_2 , $\pm 0,8 \%$ pour N_2 et $\pm 0,2 \%$ pour CO_2 total. Les résultats d'analyse de l'oxygène par chromatographie sont comparés à ceux par la méthode de Winkler. L'intérêt des mesures d'azote en océanographie est souligné.

ABSTRACT

The authors present an apparatus for shipboard determination of dissolved gases: oxygen, nitrogen and total inorganic carbon. This apparatus is a trade gas chromatograph modified and adapted to special conditions of seawater. The time of analysis of a seawater sample is less than 6 minutes for O_2 and N_2 determination and 4 minutes for CO_2 . Relative precisions ($\pm 2 \sigma$) are the following: $\pm 1,0 \%$ for O_2 ; $\pm 0,8 \%$ for N_2 and $\pm 0,2 \%$ for total CO_2 . The oxygen results by gas chromatograph are compared to the ones by the Winkler method. The use of nitrogen measurements in oceanography is emphasized.

1. INTRODUCTION

De tous les gaz dissous dans l'eau de mer, généralement seul l'oxygène est dosé en routine pour satisfaire les besoins des océanographes tant physiciens que biologistes. Pourtant l'intérêt du dosage de l'azote moléculaire en océanographie a été souligné depuis longtemps : BUCH (1929, in RICHARDS, 1965) a proposé d'utiliser l'azote dissous comme propriété conservative de l'eau de mer pour estimer la température qu'avait l'eau au moment où elle a quitté la surface. Le caractère conservatif de l'azote dissous n'est cependant valable qu'en première approximation, aussi longtemps qu'on néglige les taux de

changements biologiques. Car, en fait, DUGDALE *et al.* (1961, in RICHARDS, 1965) ont montré qu'une algue bleue (*Trichodesmium*) est capable de fixer l'azote moléculaire d'une part et THOMAS (1966) a suggéré qu'en milieu anaérobie le processus de dénitrification pouvait conduire à la production d'azote gazeux. Ces conditions extrêmes sont rarement rencontrées dans les zones de l'océan ouvert où sont conduites habituellement les recherches et nous considérerons donc l'azote gazeux comme un paramètre conservatif (KESTER, 1975). Outre l'intérêt suscité par la distribution particulière de l'azote dissous dans les études hydrologiques, ce paramètre permet une meilleure évaluation de

l'UAO (Utilisation Apparente d'Oxygène) et réactualise l'emploi de ce concept.

Le gaz carbonique total qui comme l'oxygène reflète l'activité des organismes marins constitue un maillon important du système complexe du cycle du carbone marqué par l'affrontement des processus physiques, chimiques et biologiques. D'autre part la transformation en gaz carbonique constitue très souvent un stade intermédiaire d'analyse du carbone organique présent dans l'eau de mer.

La technique de chromatographie en phase gazeuse, adaptée pour la première fois à l'analyse des gaz dissous dans l'eau par SWINNERTON, LINNENBOM et CHEEK (1962) et modernisée pour l'utilisation en routine en mer par WEISS et CRAIG (1973) fournit un moyen rapide, sensible et précis de dosage simultané de l'oxygène, de l'azote et du gaz carbonique total dissous dans l'eau de mer. De plus elle présente l'avantage de ne requérir que de faibles volumes d'échantillons (quelques millilitres).

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE : Extraction des gaz dissous

L'originalité de la technique proposée par SWINNERTON, LINNENBOM et CHEEK (1962) réside dans l'extraction en ligne des gaz dissous par le gaz vecteur (hélium) en amont du chromatographe proprement dit. Le gaz vecteur transfère dans une chambre de dégazage l'échantillon d'eau de mer isolé dans la boucle d'échantillonnage d'une vanne rotative à 6 voies. Cette chambre de dégazage consiste en un tube de plexiglass muni à sa base d'un disque de verre fritté qui, une fois le liquide transféré dans la chambre, crée un flux de fines bulles d'hélium qui accélère l'extraction des gaz dissous. Pour l'analyse du gaz carbonique l'extraction rapide et totale est assurée par l'introduction d'acide dans la chambre avant l'échantillon.

A la sortie de la chambre de dégazage le gaz vecteur chargé des gaz extraits traverse une colonne de desséchant qui retient la vapeur d'eau. Il pénètre ensuite dans un chromatographe en phase gazeuse classique où les différents constituants gazeux sont séparés et dosés par un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre).

En ce qui concerne le dégazage WEISS et CRAIG (1973) font état de considérations théoriques sur la durée de l'extraction qui dépend de l'élément gazeux à extraire, de la température et du volume de l'échantillon liquide, de la pression à l'intérieur de la chambre de dégazage et du débit de gaz vecteur. Pour notre part, en nous basant sur les temps de rétention des divers constituants gazeux d'échantillons liquide et gazeux (voir figures 4 et 5), nous évaluons empiriquement les temps d'extraction

à 33 s pour l'oxygène et l'azote et 27 s pour le gaz carbonique dans les conditions opératoires définies ultérieurement.

Pour des raisons pratiques, énoncées par WEISS et CRAIG (1973) (abondances naturelles différentes des gaz dissous dans l'eau de mer, choix des matériaux imposé par les conditions de milieux différentes dans lesquelles s'effectue l'analyse, plus grande latitude dans le choix des conditions opératoires de séparation des constituants gazeux), il est jugé avantageux de constituer deux circuits distincts d'échantillonnage et d'extraction des gaz pour doser O_2-N_2 d'une part et CO_2 total d'autre part, les deux circuits étant reliés successivement à un même chromatographe.

3. APPAREILLAGE

3.1. Présentation d'ensemble (Photo 1, 2 et fig. 1)

L'appareil constituant la base de l'ensemble (Photo 1) est un chromatographe en phase gazeuse INTERSMAT IGC 15 équipé d'un enregistreur SERVOTRACE 1024 couplé à un intégrateur numérique LTT 1001. L'alimentation en gaz vecteur (hélium, qualité U de l'Air Liquide) est réglée à l'entrée du chromatographe par un régulateur de débit précis BROOKS.

En amont du chromatographe un panneau vertical (Photo 2) supporte deux chambres de dégazage en plexiglass et les vannes en téflon assurant les échantillonnages liquides et gazeux (mélange étalon) d'une part et la vidange des chambres de dégazage d'autre part. Une vanne de commutation (C) (fig. 1) permet la mise en service de l'un ou l'autre circuit d'analyse ($O_2 - N_2$ ou CO_2 total).

3.2. Circuit d'analyse $O_2 - N_2$ (fig. 2)

Ce circuit comprend outre la vanne de commutation (C), une vanne de prélèvement d'eau de mer (P_E) avec une boucle d'échantillonnage de 4,4 ml, une vanne (V) pour vidange de la chambre de dégazage après chaque analyse d'échantillon liquide, une vanne de prélèvement de gaz (P_G) avec une boucle de 0,24 ml pour étalonnage.

A la sortie de la chambre de dégazage le gaz vecteur chargé des gaz extraits traverse une colonne de desséchant (30 cm de tube de verre, diamètre externe 0,25 inch, rempli d'anhydride phosphorique avec indicateur de saturation). L'oxygène et l'azote sont séparés par une colonne de Tamis Moléculaire 13x (2,50 m de tube inox, diamètre externe 0,25 inch) maintenue à température constante (35 °C) dans le four du chromatographe, tandis que le gaz carbonique est retenu. L'oxygène, puis l'azote, entraînés par l'hélium passent sur la branche mesure (fig. 1)

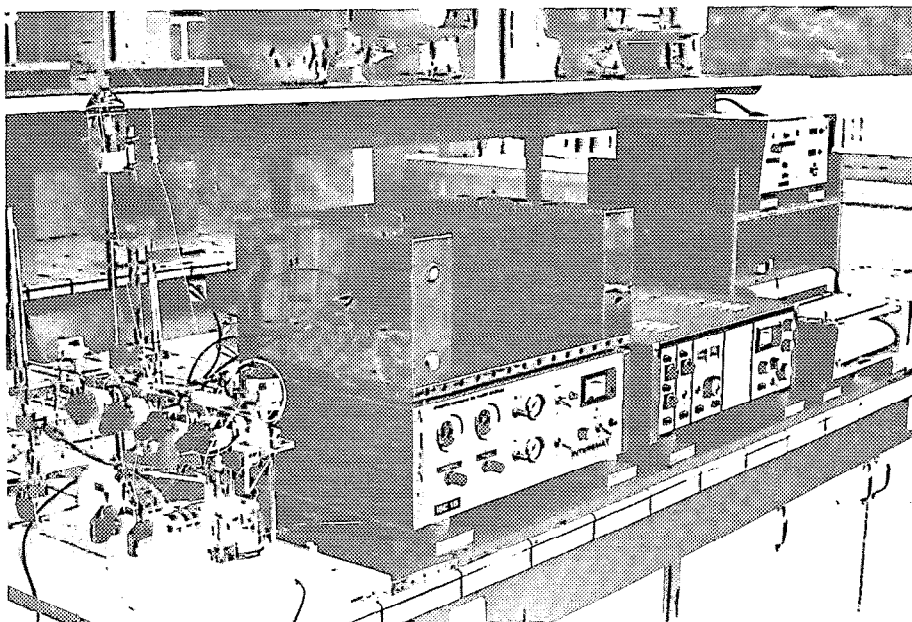


Photo 1. — Ensemble de l'appareillage. De gauche à droite : panneau de vannes d'échantillonnage et d'extraction (en haut à gauche : flacon échantillon) ; four du chromatographe ; rack de régulation ; enregistreur surmonté de l'intégrateur.

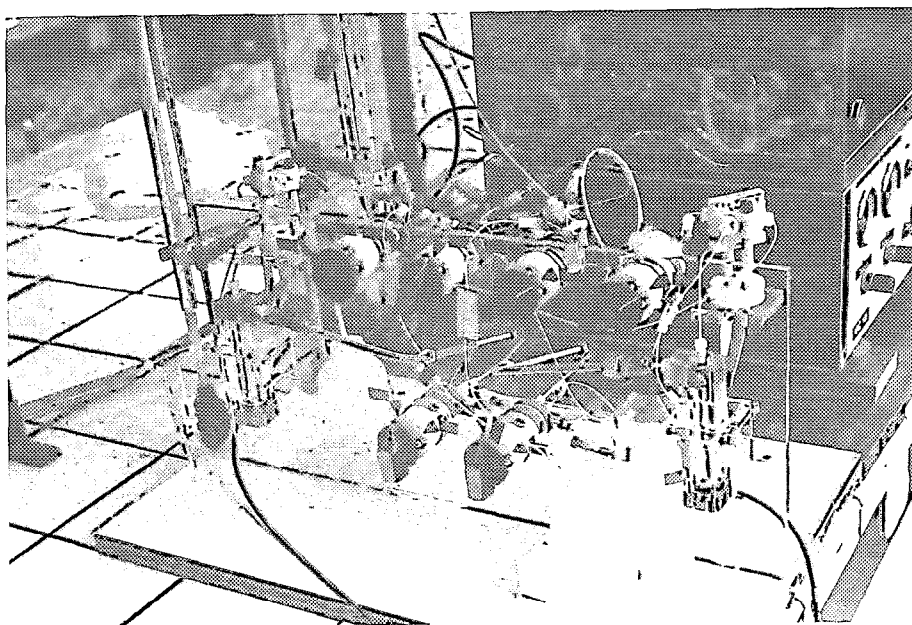


Photo 2. — Panneau de vannes. Sur chaque bord du panneau : chambre de dégazage suivie de la colonne de desséchant en verre coudé ; rangée supérieure, de gauche à droite : vanne de vidange voie O_2-N_2 , vanne d'échantillonnage voie O_2-N_2 , vanne de commutation des circuits O_2-N_2 et CO_2 , vanne d'échantillonnage voie CO_2 , vanne acidification voie CO_2 , vanne de vidange voie CO_2 ; rangée inférieure, à gauche : vanne de prélèvement étalon gazeux voie O_2-N_2 , à droite : vanne de prélèvement étalon gazeux voie CO_2 ; à gauche du panneau : débit-mètre à film de savon pour contrôler le balayage des boucles étalons par le gaz-étalon.

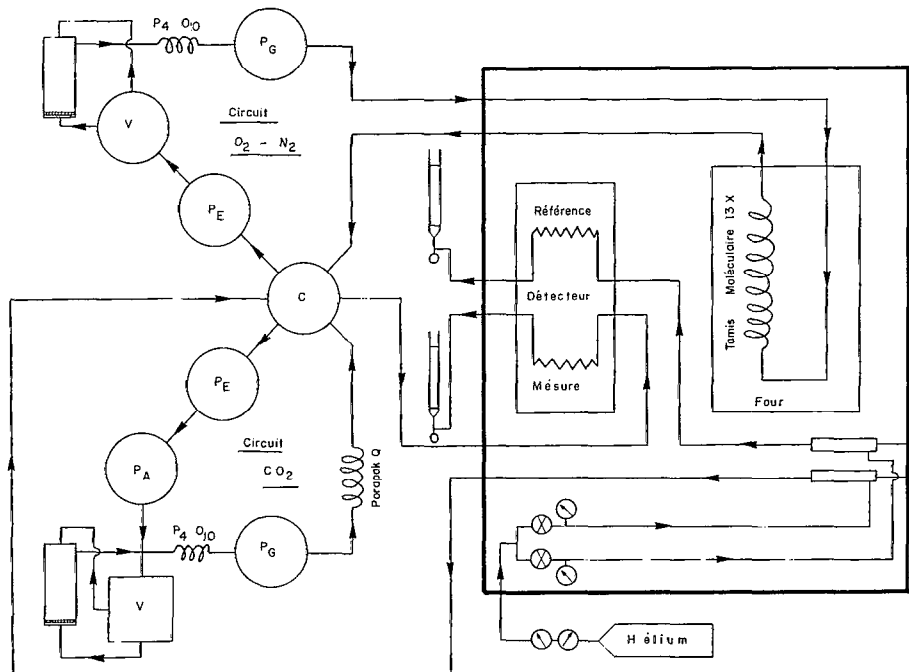


Fig. 1. — Schéma d'ensemble du circuit de gaz vecteur.

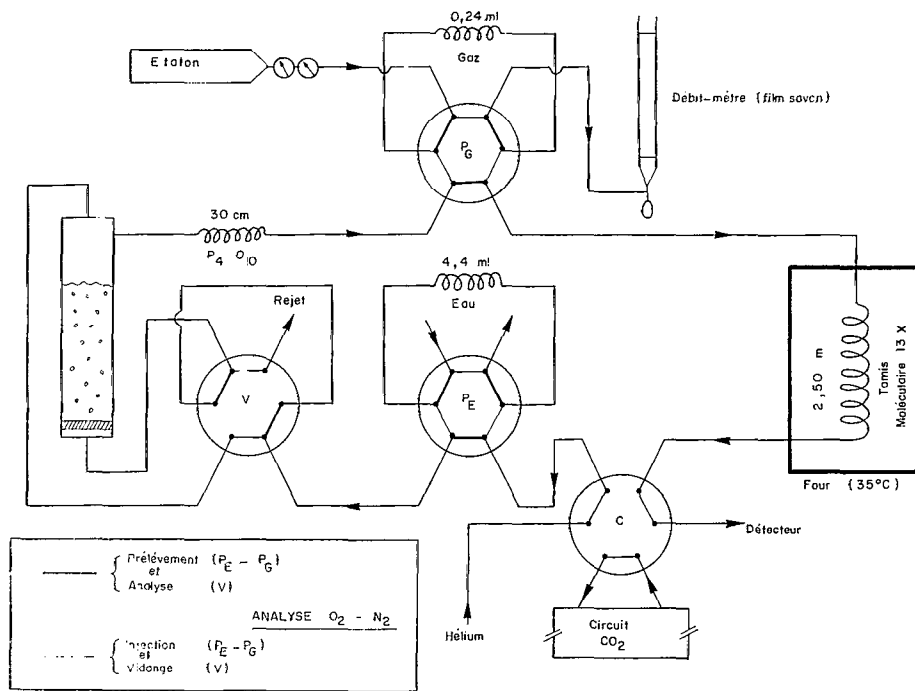
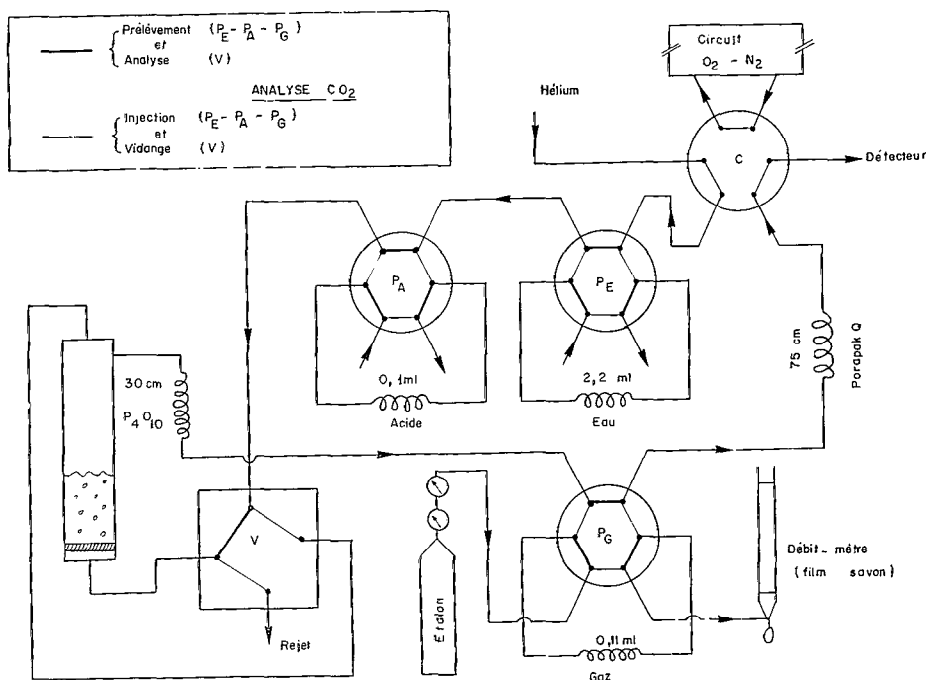


Fig. 2. — Diagramme des flux pour l'analyse O₂-N₂.

Fig. 3. — Diagramme des flux pour l'analyse CO₂ total.

du détecteur à conductivité thermique, et créent un déséquilibre du pont de mesure qui est enregistré et quantifié par l'intégrateur.

Pour prévenir la diffusion d'oxygène et d'azote atmosphérique observée à travers le tube téflon, les boucles d'échantillonnage et les liaisons entre vannes et chambre de dégazage sont réalisées avec un tube nylon (diamètre externe 0,063 inch, diamètre interne 0,031 inch).

La colonne de desséchant est renouvelée avec une nouvelle charge de P₄ O₁₀ avant que le front coloré d'hydratation n'atteigne l'extrémité de la colonne. La colonne de Tamis Moléculaire, lorsque son pouvoir de séparation devient insuffisant, est régénérée par chauffage à 280 °C pendant 18 heures.

3.3. Circuit d'analyse CO₂ total (fig. 3)

Le circuit CO₂ est construit suivant le même schéma que celui de O₂ - N₂ avec cependant 4 points particuliers différents :

- une vanne supplémentaire (P_A) pour prélever et introduire l'acide (0,1 ml d'acide phosphorique à 50 %) immédiatement avant l'échantillon liquide ;
- la vanne de vidange (V) est une vanne à piston à 4 voies, plus simple que la vanne rotative à 6 voies. Dans le circuit O₂ - N₂, on a dû remplacer la vanne à piston installée initialement car elle

entraînait à chaque manœuvre de vidange un pic d'air parasite qui retardait l'analyse de l'échantillon suivant. Étant donné la très faible teneur en CO₂ de l'air atmosphérique (0,03 %) ce pic d'air parasite n'est pas gênant pour la détermination de gaz carbonique d'un échantillon liquide ;

- la boucle de prélèvement d'acide et les liaisons entre vannes et chambre de dégazage parcourues par de l'acide sont constituées avec du tube téflon (diamètre externe 0,063 inch-diamètre interne 0,031 inch) ;

- la colonne de séparation du gaz carbonique des autres gaz (75 cm de tube inox, diamètre externe 0,25 inch, rempli de Porapak Q) n'est pas thermostatée : elle est laissée à température ambiante (comprise généralement entre 25 et 30 °C).

Les conditions de régénération de la colonne de Porapak Q diffèrent légèrement de celles de Tamis Moléculaire 13 X : elle est portée à 240 °C pendant 18 heures.

4. MESURES : chromatogrammes (fig. 4 et 5)

4.1. Détermination de O₂ et N₂

Après l'introduction d'un échantillon liquide le déroulement de l'analyse est illustré, sur l'enregistreur par l'apparition de deux pics (fig. 4 a). La

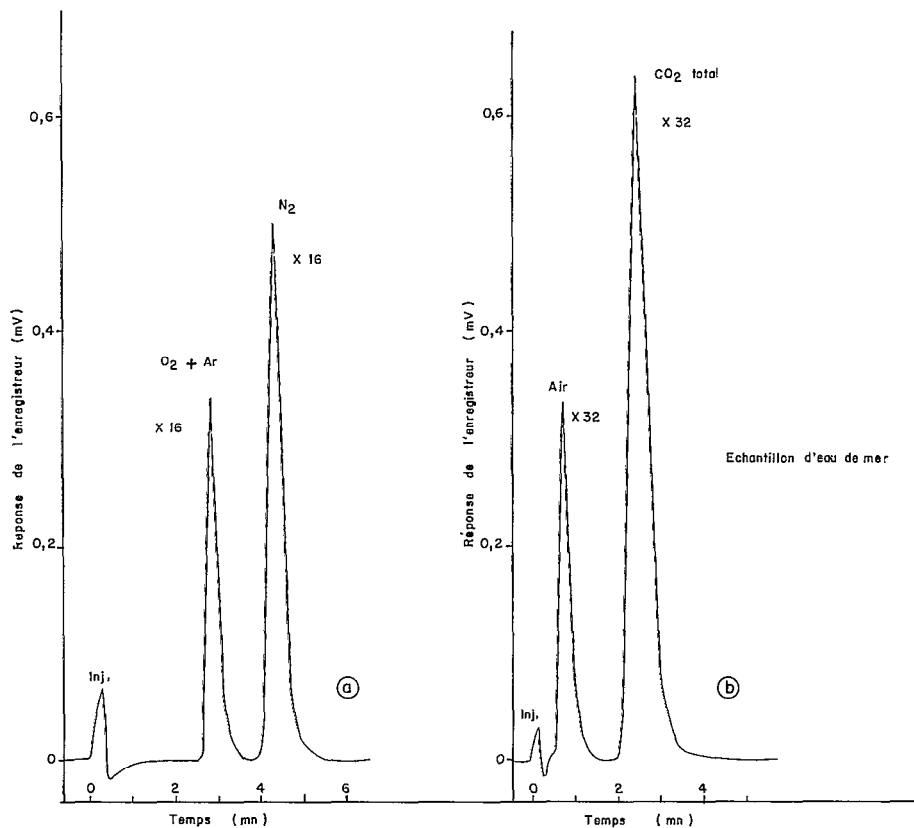


Fig. 4. — Chromatogrammes d'échantillon liquide : (a) analyse O_2-N_2 ; (b) analyse CO_2 total; les nombres affectant chaque pic indiquent l'atténuation de l'enregistreur.

surface du premier pic est proportionnelle à la quantité d'oxygène et d'argon contenus dans l'échantillon, ou plutôt à la concentration de ces deux éléments dans le gaz vecteur. En effet dans les conditions opératoires présentes, l'argon n'est pas séparé de l'oxygène et passe en même temps que ce dernier dans la branche mesure du détecteur, créant un signal qui se superpose à celui de l'oxygène. Le deuxième pic représente l'azote contenu dans l'échantillon.

La durée d'analyse est inférieure à 6 mn pour un échantillon liquide (fig. 4 a) et 5 mn pour un échantillon (mélange étalon) gazeux (fig. 5 a). La comparaison entre les deux chromatogrammes donne une idée du temps mis par le gaz vecteur à débarasser l'échantillon liquide des gaz dissous.

Le déséquilibre du signal en début de chromatogramme, créé par l'introduction d'échantillon, est beaucoup plus prononcé pour un liquide que pour un gaz car la pression de gaz vecteur dans le circuit est beaucoup plus longue à se restabiliser.

4.2. Détermination de CO_2 total

En raison de la courte longueur de la colonne de Porapak Q, le temps d'analyse d'un échantillon liquide ou gazeux pour la détermination de la teneur en CO_2 total est réduit : 4 mn pour un échantillon liquide (fig. 4 b) et 3 mn pour un étalon gazeux (fig. 5 b).

La comparaison des deux chromatogrammes précédents montre que le déplacement de l'équilibre du système du gaz carbonique (c.-à-d. la transformation des ions carbonate et principalement bicarbonate en anhydride carbonique) est très rapide. Il a été vérifié par ailleurs que ce déplacement est achevé dans les conditions d'acidification définies antérieurement.

4.3. Évaluation des surfaces de pics

Les surfaces des pics sont calculées à l'aide d'un intégrateur numérique alimenté par un potentiomètre de recopie branché sur l'enregistreur. Elles

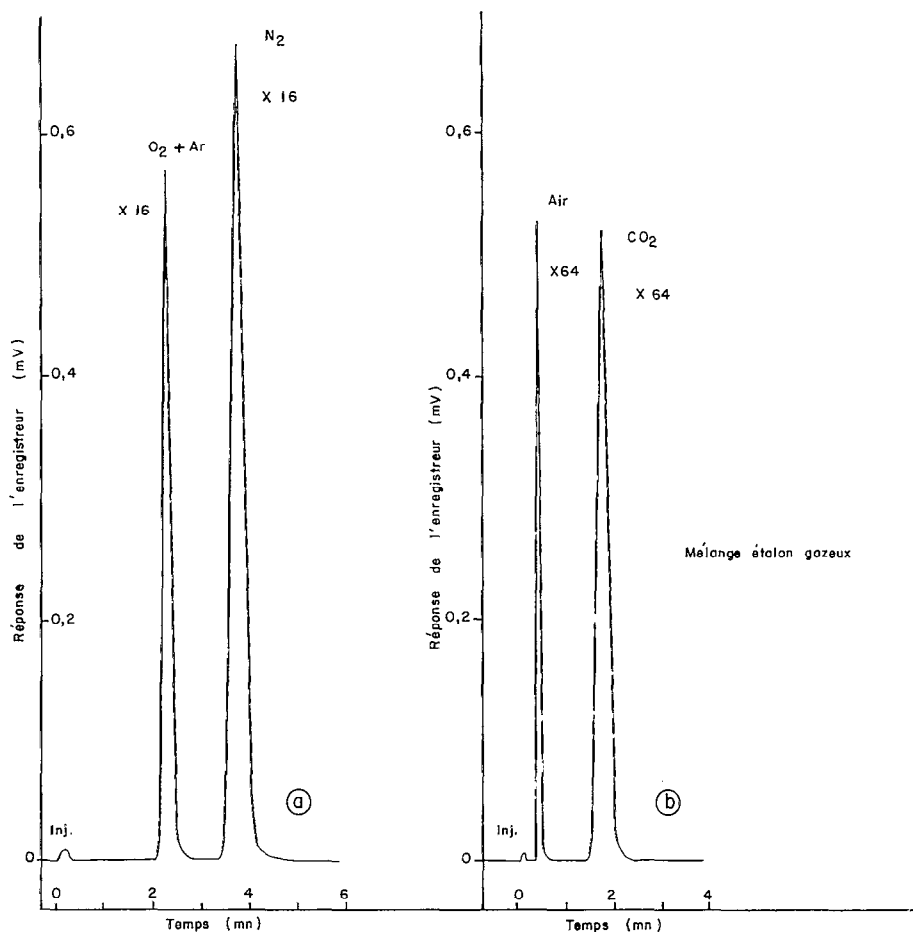


Fig. 5. — Chromatogrammes d'étalon gazeux; (a) analyse O_2-N_2 ; (b) analyse CO_2 ; les nombres affectant chaque pic indiquent l'atténuation de l'enregistreur.

sont donc tributaires du facteur d'atténuation choisi (fig. 4 et 5 : $\times 16$, $\times 32$, $\times 64$).

5. ÉTALONNAGES ET CALCULS DE CONCENTRATIONS

5.1. Détermination de l'oxygène

La concentration en oxygène est proportionnelle à la surface du pic correspondant :

$$O_2 \text{ (ml/l)} = K_{O_2} \times S_{O_2} \quad (1)$$

K_{O_2} : facteur d'étalonnage pour O_2 , S_{O_2} : surface du pic O_2 .

K_{O_2} est déterminé à partir d'un échantillon de concentration connue :

- soit par la solubilité d'un échantillon saturé en air (une juste saturation est difficile à atteindre);
- soit de préférence par la méthode de Winkler

en s'appuyant sur la bonne concordance entre les mesures d'oxygène par cette méthode et celle de chromatographie, vérifiée par WEISS et CRAIG (1973).

La surface du pic oxygène (S_{O_2}) doit être corrigée de la contribution de l'argon (S_{Ar}) : $S_{O_2} = S_{O_2+Ar} - S_{Ar}$; S_{O_2+Ar} est le résultat de l'intégration du premier pic oxygène-argon du chromatogramme de la figure 4 a.

Considérant l'azote comme un gaz inerte il s'ensuit un rapport constant entre les concentrations d'argon et d'azote pour une température donnée d'eau de mer. Comme pour l'oxygène (1), on peut écrire pour l'argon et l'azote :

$$Ar \text{ (ml/l)} = K_{Ar} \times S_{Ar} \quad (2)$$

$$N_2 \text{ (ml/l)} = K_{N_2} \times S_{N_2} \quad (3)$$

$$\text{d'où : } S_{Ar} = \frac{K_{N_2}}{K_{Ar}} \times \frac{Ar}{N_2} \times S_{N_2}$$

Le rapport $\frac{K_{N_2}}{K_{Ar}}$ est déterminé expérimentalement

avec le mélange étalon gazeux ($O_2 - N_2 - CO_2$) de composition connue et l'argon pur prélevés avec la vanne P_G (fig. 2).

Le rapport $\frac{Ar}{N_2}$ est une fonction de la température de l'échantillon liquide, qui peut s'exprimer sous la forme suivante, d'après les tables de WEISS (1970) : $\frac{Ar}{N_2} = -4 \times 10^{-5} T + 2,74 \times 10^{-2}$; S_{N_2} est le résultat de l'intégration du second pic du chromatogramme (fig. 4 a).

Remarque

Dans les couches bien oxygénées proches de la surface de l'océan, la contribution de l'argon à la surface totale du pic oxygène - argon est de l'ordre de 5 %.

5.2. Détermination de l'azote

La concentration en azote est proportionnelle à la surface du pic correspondant : N_2 (ml/l) = $K_{N_2} \times S_{N_2}$. Il est très difficile de préparer un étalon liquide de concentration connue d'azote (comme pour l'oxygène la méthode de saturation d'air est aléatoire).

De la même façon que précédemment pour la correction d'argon on a recours à la détermination du rapport $\frac{K_{N_2}}{K_{O_2}}$ en prélevant avec la vanne P_G (fig. 2) le mélange étalon gazeux ($O_2 - N_2 - CO_2$) de composition connue : $K_{N_2} = K_{O_2} \times \frac{K_{N_2}}{K_{O_2}}$, K_{O_2} a été déterminé précédemment.

5.3. Détermination du gaz carbonique total

$$CO_2 \text{ (mmol/l)} = K_{CO_2} \times S_{CO_2}$$

Il est possible d'étalonner directement la réponse de l'appareil à partir d'étalons liquides de carbonate, mais il est plus aisé d'opérer sur un étalon gazeux prélevé avec la vanne P_G (fig. 3). Deux voies sont offertes pour calculer K_{CO_2} .

5.3.1. ÉTALONS LIQUIDES DE CARBONATE

K_{CO_2} est déterminé par le calcul de la pente de la droite d'étalonnage construite en analysant des échantillons d'eau de mer enrichis à 0,1 — 0,2 — 0,3 et 0,4 m M $Na_2 CO_3/l$.

5.3.2. MÉLANGE ÉTALON GAZEUX

K_{CO_2} déterminé sur le mélange étalon gazeux varie avec les conditions de température et de

pression, qui influent sur le volume d'échantillonnage de l'étalon.

$$K_{CO_2} = \left(\frac{\text{gaz}}{K_{CO_2}} \right) P_2, T_2 \times \left(\frac{\text{liq}}{K_{CO_2}} \right) P_1, T_1 \times \frac{T_1}{T_2} \times \frac{P_1}{P_2}$$

$\left(\frac{\text{gaz}}{K_{CO_2}} \right) P_2, T_2$: facteur d'étalonnage déterminé sur l'étalon gazeux dans les conditions P_2 et T_2 de pression et de température, exprimées en millibars et en degrés Kelvin.

$\left(\frac{\text{liq}}{K_{CO_2}} \right) P_1, T_1$: rapport entre le facteur d'étalonnage déterminé sur l'étalon liquide et le facteur d'étalonnage déterminé sur l'étalon gazeux, dans les conditions P_1 et T_1 de pression et de température.

$$K_{CO_2} = \left(\frac{\text{gaz}}{K_{CO_2}} \right) P_2, T_2 \times \frac{P_2}{T_2} \times \left[\left(\frac{\text{liq}}{K_{CO_2}} \right) P_1, T_1 \times \frac{T_1}{P_1} \right]$$

Le facteur entre crochets est une constante déterminée expérimentalement au cours d'un étalonnage primaire au laboratoire.

5.4. Fréquence des étalonnages

L'analyse d'étalons gazeux est répétée très souvent pour tenir compte de toute modification des facteurs d'étalonnage due aux variations de température et de pression.

Pratiquement en mer, chaque série d'échantillons d'une station dont l'analyse ne dépasse pas deux heures, est précédée et suivie d'un étalonnage gazeux.

A chaque station, le facteur d'étalonnage pour l'oxygène (K_{O_2}) est déterminé sur les 3 ou 4 valeurs de surface mesurées par la méthode de Winkler.

6. PRÉCISION DES MESURES

Les précisions relatives des déterminations d'oxygène, d'azote et de gaz carbonique total sont estimées à partir de la répétition des mesures faites sur des étalons gazeux et des échantillons liquides.

TABLEAU I
Précision ($\pm 2\sigma$) avec intégrateur LTT 1001

	Échantillon liq.	Étalon gaz
O_2	$\pm 2,0$ %	$\pm 1,0$ %
N_2	$\pm 2,5$ %	$\pm 0,8$ %
CO_2 total.....	$\pm 1,0$ %	$\pm 2,0$ %

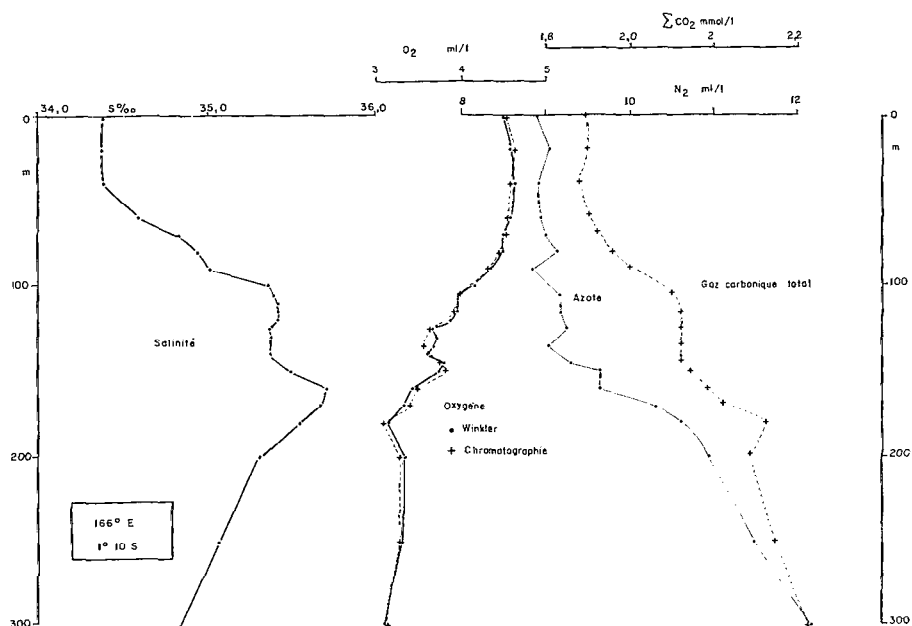


Fig. 6. — Profils verticaux d'oxygène, d'azote et de gaz carbonique total comparés à celui de salinité à une station de la campagne EPONITE 2 (1976).

Ces précisions (tabl. I) sont sensiblement moins satisfaisantes que celles de WEISS et CRAIG (1973) qui rapportent (pour le niveau $\pm \sigma$ cependant) : $\pm 0,5 \%$ pour O_2 et $\pm 0,3 \%$ pour N_2 et CO_2 total.

Une part importante du manque de précision de notre appareillage peut être attribuée à l'association de l'intégrateur numérique LTT à l'enregistreur par l'intermédiaire du potentiomètre de recopie. Ce point faible, soupçonné pendant longtemps, a été vérifié en remplaçant l'ensemble enregistreur Servotrace+intégrateur LTT par un intégrateur électronique Hewlett Packard 3380 A reproduisant en même temps le chromatogramme. La précision des mesures est grandement améliorée et comparable à celle de WEISS et CRAIG (1973) (tabl. II).

TABEAU II

Précision ($\pm 2\sigma$) avec intégrateur HP 3380 A

	Échantillon liq.	Étalon gaz
O_2	$\pm 1,0 \%$	$\pm 0,6 \%$
N_2	$\pm 0,8 \%$	$\pm 0,9 \%$
CO_2 total.....	$\pm 0,2 \%$	$\pm 0,5 \%$

7. RÉSULTATS DE MESURES EN MER

Les analyses sont faites à bord immédiatement après la récolte des échantillons, d'abord pour la

détermination de O_2 et N_2 et ensuite pour celle de CO_2 total, qui est moins contraignante pour les délais de stockage (WEISS et CRAIG, 1973).

Un programme de calcul sur l'ordinateur scientifique du bateau permet de disposer très rapidement des résultats.

La figure 6 présente les profils verticaux d'oxygène, d'azote et de gaz carbonique total à une station de la campagne ÉPONITE 2 (1976) en zone équatoriale de l'océan Pacifique.

Le profil de salinité est ajouté pour montrer l'empreinte des masses d'eau sur la distribution verticale des gaz dissous.

La comparaison des résultats d'oxygène (Winkler et chromatographie, fig. 6) sur un profil vertical justifie la validité de la méthode chromatographique et de notre mode de calcul basé sur les valeurs d'oxygène superficielles.

Les concentrations d'azote mesurées entre 0 et 300 mètres sont sursaturées d'environ 8 à 9 %, confirmant des résultats antérieurs (WEISS et CRAIG, 1973).

8. APPLICATION EN OCÉANOGRAPHIE : CAS PARTICULIER DE L'AZOTE

La connaissance de la distribution de l'azote dissous présente un intérêt à plusieurs égards.

Si l'on admet en première approximation que l'azote est un gaz permanent, il peut être utilisé au même titre que l'argon (KESTER, 1975) pour

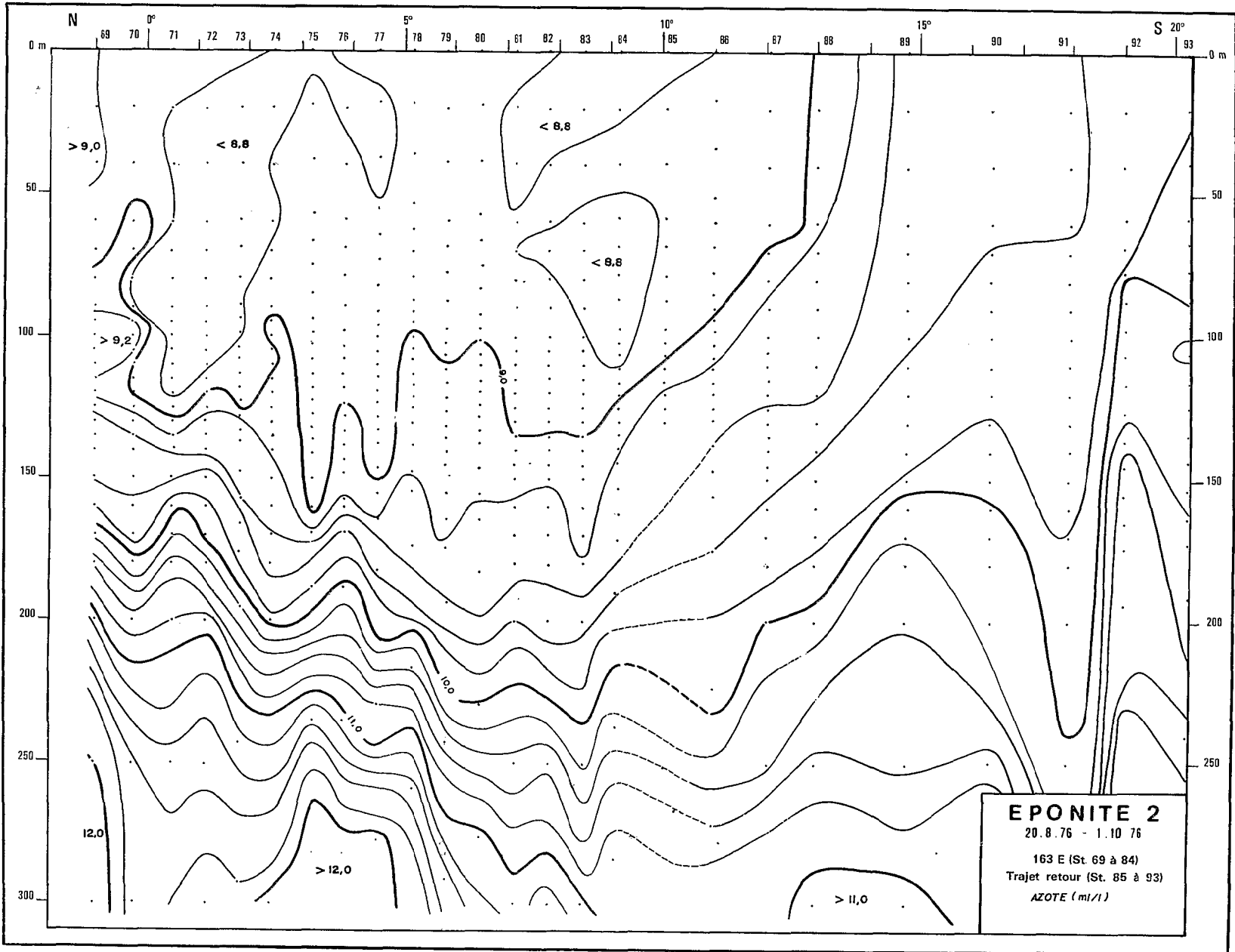


Fig. 7. — Distribution méridienne de l'azote dissous entre 20° S et 1° N le long du méridien 163° E (campagne EPONITE 2, 1976).

calculer l'oxygène consommé depuis que l'eau a quitté la surface où elle était en contact avec l'atmosphère. Cette consommation, meilleure évaluation que l'U.A.O., est donnée par : $DO_2 = O_2^i - O_2$;

$$O_2^i = \frac{\text{solubilité de } O_2}{\text{solubilité de } N_2} \times N_2$$

Le rapport $\frac{\text{solubilité de } O_2}{\text{solubilité de } N_2}$ n'est fonction que de

la température de l'eau. S'il y a eu des modifications de température de la masse d'eau depuis qu'elle a quitté la surface et/ou si elle n'était pas en équilibre exact avec l'atmosphère, les écarts à la saturation seront identiques pour l'azote et l'oxygène.

De la surface en profondeur, la concentration d'azote, fonction essentiellement de la solubilité, varie en sens inverse de l'oxygène et permet donc de suivre sous un angle nouveau les mouvements verticaux des masses d'eau. A un upwelling (et un

dôme) est associée une plus forte valeur d'azote, à une convergence une valeur plus faible. Ainsi l'absence d'upwelling équatorial notée durant la campagne ÉPONITE 2 (fig. 7) est manifestée par une plage de concentrations inférieures à 8,8 ml/l. Par ailleurs une masse d'eau remontée en surface depuis peu de temps, qui s'est rechauffée mais n'a pas encore atteint son équilibre gazeux, doit présenter une forte sursaturation.

En outre la concentration d'azote constitue un paramètre supplémentaire utile dans (1) les modèles de diffusion et d'advection verticales et horizontales, et (2) les diagrammes de mélange (salinité - azote ou azote - oxygène) pour caractériser les masses d'eau et aider à définir la structure hydrologique des courants.

*Manuscrit reçu au service des Publications de l'O.R.S.T.O.M.,
le 19 avril 1978.*

BIBLIOGRAPHIE

KESTER (D. R.), 1975. — Dissolved gases other than CO_2 . In *Chemical Oceanography*, J. P. Riley and G. Skirrow editors, Academic Press, vol. 1 : 498-553.

RICHARDS (F. A.), 1965. — Dissolved gases other than carbon dioxide. In *Chemical Oceanography*, J. P. Riley and G. Skirrow editors, Academic Press, vol. 1 : 197-225.

SWINNERTON (J. W.), LINNENBOM (V. J.) et CHEEK (C. H.), 1962. — Determination of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography. *Anal. Chem.*, vol. 34 : 483-485.

THOMAS (W. H.), 1966. — On the denitrification in the northeastern tropical Pacific, *Deep Sea Res.*, vol. 13 : 1109-1114.

WEISS (R. F.), 1970. — The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water. *Deep Sea Res.*, vol. 17 : 721-735.

WEISS (R. F.) et CRAIG (H.), 1973. — Precise ship-board determination of dissolved nitrogen, oxygen, argon and total inorganic carbon by gas chromatography. *Deep Sea Res.*, vol. 20 : 291-303.

ANNEXE I

NOTES OPÉRATOIRES

Les conditions d'opération sont les suivantes

G[A] Z VECTEUR

Pression d'entrée

Voie Mesure : 0,5 bars

Voie Référence : 0 bars (perte de charge nulle)

Débit : 40 ml/mn sur les deux voies Mesure et Référence

FOUR

Température : 35 °C

DÉTECTEUR

Température : 48 °C

Courant filaments : 230 mA sous 15 V

ENREGISTREUR

Vitesse défilement : 1 cm/mn

Atténuation : O₂-N₂ : 16 CO₂ : 32

VOLUMES

Échantillons liquides

Voies O₂-N₂ : 4,4 ml (boucle échantillon de 102 cm de tube nylon 0,125 inch)

(fig. 2)

Voie CO₂ : 2,2 ml (boucle échantillon de 51 cm de tube nylon 0,125 inch) ; 0,1 ml H₃PO₄ à 50 % (boucle acide de

(fig. 3) 15 cm de tube téflon 0,063 inch)

Étalon gaz

Voie O₂-Ar-N₂ : 0,24 ml (boucle étalon de 94 cm de tube nylon 0,063 inch, diamètre interne 0,020 inch et volume mort

(fig. 2) vanne 0,04 ml)

Voie CO₂ : 0,11 ml (boucle étalon de 18 cm de tube nylon 0,063 inch, diamètre interne 0,020 inch et volume mort

(fig. 3) vanne 0,08 ml)

CHAMBRE DE DÉGAZAGE

Fritté porosité 1

COLONNES

Desséchant : 30 cm de tube de verre 0,25 inch rempli de P₄O₁₀ avec indicateur de saturation (MERCK)

(fig. 2 et 3)

Séparation :

Voie O₂-N₂ : 2,5 m de tube inox 0,25 inch + 2 fois 10 cm tube inox 0,125 inch rempli de Tamis Moléculaire 13x (32 g de grains 30-60 mesh). Conditionnement et régénération : 280 °C pendant 18 heures.

Voie CO₂ : 75 cm tube inox 0,25 inch + 2 fois 10 cm tube inox 0,125 inch rempli de Porapak Q (5,3 g de grains 50-80 mesh). Conditionnement et régénération : 240 °C pendant 18 heures.

ANNEXE II

CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES DU MATÉRIEL UTILISÉ

PANNEAU DE VANNES : Échantillonnage et extraction des gaz dissous

Il constitue la partie essentielle de la modification de l'appareil initial.

Voie O_2-N_2 (fig. 2)

Les vannes C, P_E et P_G sont des vannes rotatives à 6 voies en téflon et Kel-F, R 6031SV, Laboratory Data Control (U.S.A.)

La vanne V est une vanne rotative à 6 voies en téflon et Kel-F, R 6031V3, Laboratory Data Control (U.S.A.)

La chambre de dégazage, décrite en figure 8 est un tube de plexiglass de 1 cm de diamètre intérieur et 8 cm de hauteur, muni à la base d'un disque de verre fritté de porosité 1.

Les liaisons entre vannes, chambre de dégazage et chromatographe sont assurées par du tube nylon diam. ext. 0,063 inch-diam. int. 0,031 inch et du tube nylon diam. ext. 0,125 inch-diam. int. 0,100 inch (non poreux aux gaz et résiste à l'eau de mer mais non à l'acide).

Voie CO_2 (fig. 3)

Les vannes C, P_E, P_A et P_G sont des vannes rotatives à 6 voies en téflon et Kel-F, R 6031SV, Laboratory Data Control (U.S.A.)

La vanne V est une vanne à piston à 4 voies en téflon et Kel-F, CAV 4031K, Laboratory Data Control (U.S.A.)

La chambre de dégazage est identique à celle de la voie O_2-N_2

Les liaisons entre vannes et chambre de dégazage parcourues par l'acide ou l'eau de mer acidifiée sont assurées par du tube téflon diam. ext. 0,063 inch-diam. int. 0,031 inch et du tube téflon diam. ext. 0,125 inch-diam. int. 0,100 inch.

CHROMATOGRAPHE : Analyse des gaz extraits

C'est un chromatographe en phase gazeuse classique fabriqué par INTERSMAT (France) dont on a modifié les branchements du circuit pneumatique pour l'adapter à nos besoins. Il était équipé initialement de vannes en acier inox qui sont apparues être inutilisables pour la manipulation d'eau de mer, et qui ont été remplacées par des vannes en téflon.

Le chromatographe Intersmat IGC 15 comprend :

- un four double colonne, double détecteur (1) (catharomètre + ionisation de flamme).
- un rack de mesure et régulation avec :
 - . un tiroir pont catharomètre
 - . un tiroir de régulation de température du four avec programmeur linéaire (2)
 - . un tiroir de régulation de température pour le catharomètre
 - . un tiroir de régulation de température pour injecteurs

Il est équipé de :

- un enregistreur potentiométrique Servotrace 1024 (spécial pour chromatographie) avec potentiomètre de recopie
- un intégrateur numérique LTT 1001 (sans détecteur de pente) à deux compteurs, branché sur le potentiomètre de recopie.

REMARQUE : Les performances du chromatographe sont nettement améliorées en lui adjoignant directement un intégrateur électronique HEWLETT PACKARD 3380 A avec imprimante reproduisant le chromatogramme (le modèle 3380 S devrait suffire).

ALIMENTATION EN GAZ

Gaz vecteur : Hélium qualité U (Air Liquide) logé en bouteille B 20 (pression intérieure 196 bars) équipée d'un détendeur double étage Doxabloc 6/3 (Air liquide)

(1) Un appareil à simple détecteur (catharomètre) est suffisant.

(2) Une régulation isotherme est suffisante.

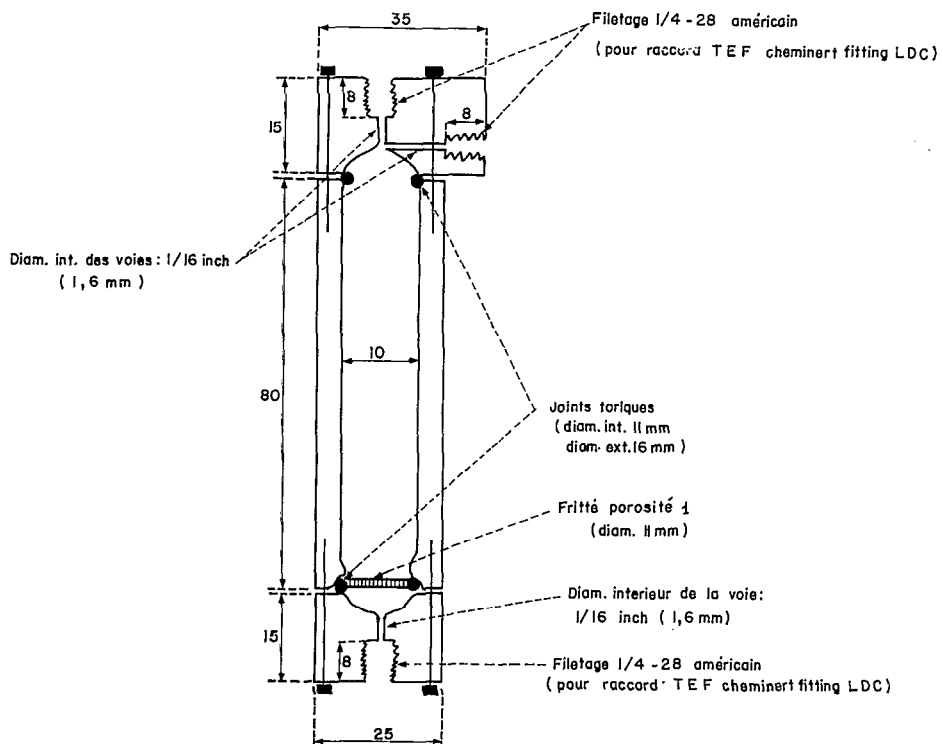


Fig. 8. — Schéma de la chambre de dégazage en plexiglass. (Dimensions en millimètres).

Gaz étalons :

— Mélange étalon : fabriqué par Air Liquide et logé en bouteille B 20 équipée d'un détendeur double étage Doxabloc 6/3 (HP = 50 bars)

Composition (volume 1 m³) :

Oxygène N 45 : 8,7 % ± 0,1 %

Azote U : 15,7 % ± 0,1 %

Dioxyde de carbone N45 : 75,6 % ± 0,2 %

— Argon N50 logé en cartouche Air Liquide (charge : 7 litres sous 10 bars)