

J. L. GRONDIN

**PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES
DES EAUX**

Mesures *in situ*

Note technique N°4



Avril 1982

FICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE DAKAR HANN



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DAKAR

Laboratoire de GEOLOGIE

NOTES TECHNIQUES

N° 4

PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX NATURELLES
MESURES IN SITU

J.L GRONDIN⁽¹⁾

(1) Laboratoire de géologie , société nationale Elf-Aquitaine
(Production), Boussens, France

NOTES TECHNIQUES DU LABORATOIRE DE GEOLOGIE

- 1.- *Techniques d'imprégnation utilisées au laboratoire de Géologie de l'ORSTOM de Dakar (1970), 10p., multigrad., par J.C. PION*
- 2.- *Etude comparative de deux méthodes de mesure des densités apparente (1971), 25p., multigrad., par M.CARN*
- 3.- *Méthodes de prélèvement et de conditionnement des eaux de surface (1982), 21p., multigrad., par J.L.GRONDIN*
- 4.- *Paramètres physico-chimiques des eaux naturelles. Mesures in situ (1982), 50p., multigrad., par J.L. GRONDIN*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1.- TEMPERATURE	2
2.- NOTIONS D'ELECTRODE-RAPPELS	2
3.- POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION-MESURE DE Eh	4
3.1.-Potentiel d'oxydo-réduction-Principe et utilité	4
3.2.-Electrodes de deuxième espèce (Calomel ou Chlorure d'argent)	5
3.2.1.-Procédure à employer pour prévenir l'éventualité d'un fort potentiel de jonction	6
3.2.2.-Calcul du Eh à partir du potentiel mesuré	7
3.3.-Sur le terrain	10
3.3.1.-Etalonnage des électrodes	10
3.3.2.-Limites et signification d'une mesure de Eh	11
3.4.-Exploitation des mesures de Eh	14
4.- OYGENE DISSOUS	16
4.1.-Méthodes utilisées	16
4.1.1.-Méthode iodométrique	16
4.1.2.-Méthode électrochimique	16
4.2.- Mesures dans des solutions à salinité élevée	19
4.3.- Quel est l'appareil idéal sur le terrain	20
4.4.- Transformation de la teneur en oxygène dissous en pression partielle	21
5.-pH	22
5.1.- Intérêt de la connaissance du pH	22
5.2.- Rappels théoriques	23
5.3.- Mesures courantes entre pH 4 et pH 9	24
5.3.1.-Utilisation de deux électrodes	24
5.3.3.-Utilisation d'une électrode combinée	25
5.3.3.-Contrôle d'une électrode	26
5.3.4.-Mesure dans une solution de pH inconnu	26
5.3.5.-Problèmes éventuels lors d'une mesure	27
5.3.6.-Conseils	27
6.- ALCALINITE	28
6.1.- Principe et intérêt	28

6.2.-Mesure par la méthode de Gran	29
6.2.1.- Mode opératoire	29
6.2.2.- Avantages de la méthode	31
6.2.3.- Inconvénients de la méthode	31
6.3.- Applications	31
6.3.1.-Relation alcalinité-pression partielle de CO ₂	31
6.3.2.-Relation alcalinité-pouvoir tampon	32
7. CONDUCTIVITE ELECTROLYTIQUE	33
7.1.- Le concept de la conductivité	33
7.1.1.-Mobilité ionique	33
7.1.2.-Expression de la conductivité	34
7.2 :- Manipulations	34
7.2.1.-Principe de l'appareillage	34
7.2.2.-Cellule de mesure	36
7.2.3.-Etalonnage et contrôle de la constante de cellule	36
7.2.4.-Conseils	37
7.3.- Problème de la correction de température	38
7.4.- Relation conductivité-teneurs en ions	41
8. ORDRE DE MESURE DES DIFFERENTS PARAMETRES	44
ANNEXES	45
BIBLIOGRAPHIE	48

INTRODUCTION

Ce fascicule fait suite à celui intitulé "Méthodes de prélèvements et de conditionnement des eaux de surface".

On y trouvera présenté les différents paramètres physico-chimiques avec, pour chacun, la ou les techniques de mesure qui sont apparues les plus rapides à mettre en oeuvre sur le terrain tout en demeurant fiables.

Ces paramètres peuvent paraître nombreux: température, Eh, oxygène dissous, pH, alcalinité et conductivité électrolytique. En fait le souci est double car il s'agit à la fois de disposer de valeurs de référence à la réception des analyses chimiques en laboratoire et des valeurs mesurées sur le terrain après le prélèvement si l'on envisage de procéder à des calculs d'équilibre ou de saturation des eaux.

Encore faut-il que les valeurs des mesures effectuées sur le terrain soient sûres. C'est pour cette raison que nous avons tenté de "décortiquer" le principe de chaque paramètre en insistant sur le soin qui doit être apporté aux mesures in situ. Il ne s'agit pas seulement de mesurer pour mesurer comme c'est souvent le cas, il faut savoir ce que l'on mesure et dans quelles conditions.

Il convient de signaler enfin que les électrodes ioniques spécifiques ont été délibérément ignorées; elles ne mesurent en effet que l'activité d'un ion libre et non pas sa concentration totale.

Cette note doit beaucoup aux remarques, suggestions et corrections de M. Jean Yves GAC responsable de la section de géologie de l'ORSTOM et coordinateur du programme sur le fleuve Sénégal et Mrs Jean Yves LE BRUSQ, Jean Yves LOYER et Jean Claude OLIVRY qu'il m'est agréable de remercier ici.

1. TEMPERATURE

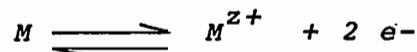
La connaissance de ce paramètre est indispensable pour effectuer certaines mesures sur le terrain comme la conductivité électrolytique, la teneur en oxygène dissous ou le Eh. Au laboratoire, tout programme d'étude des équilibres dans les eaux sous-entend la détermination de la température de chaque solution étudiée; de même tout essai de simulation de la dynamique évaporatoire d'une masse d'eau suppose la mesure de la température de l'air et celle de l'eau.

Lorsqu'il s'agit de cours d'eau ou de lacs, certains dispositifs de prélèvements (GRONDIN, 1982), permettent la mesure de la température à la profondeur de la prise d'eau. Dans tous les autres cas, dès le prélèvement, un thermomètre est plongé dans le flacon, lequel doit être fermé.

La température de l'air doit être mesurée à l'ombre et à hauteur d'homme, en faisant décrire des cercles à l'instrument. L'appareil utilisé aussi bien dans l'air que dans l'eau doit permettre une lecture rapide au dixième de degré.

2. NOTIONS D'ELECTRODES-RAPPELS

On admet qu'un métal M est assimilable à un réseau d'ions M^{z+} baillant dans un gaz d'électrons libres. Dans le cas d'une lame L de zinc plongée dans une solution aqueuse S* de $ZnSO_4$, L et S ne peuvent échanger que M^{z+} (ici Zn) suivant:



(Pourquoi un métal? parce que les électrons n'existent à l'état libre que dans les métaux).

Il n'y a donc pas de réaction chimique mais établissement d'un équilibre thermodynamique. La lame L de zinc en équilibre avec la solution S de $ZnSO_4$ constitue un ensemble (L+S) appelé électrode: la lame L se charge négativement tandis que la solution S se charge positivement (conservation de la charge électrique totale). Une solution électrolytique est un conducteur et l'équilibre électrostatique implique, pour tout conducteur homogène, l'existence d'un potentiel constant et l'on a ainsi deux

potentiels, celui de la lame L et celui de la solution S.

- aucun de ces deux potentiels n'est mesurable,
- leur différence (d.d.p.) non plus,
- la différence de potentiel ne peut être mesurer qu'entre deux conducteurs métalliques.

On peut alors coupler une électrode $Zn/ZnSO_4$ à une électrode $Cu/CuSO_4$, les solutions respectives étant alors reliées par un pont électrochimique, perméable aux seuls ions SO_4^{2-} communs et ne participant pas aux réactions d'électrodes: l'ensemble constitue une pile notée $(Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu)$. La différence de potentiel qui s'établit entre les deux demi-piles a pour origine la réaction d'oxydation-réduction qui se produit entre les ions zinc et cuivre: on l'appelle la force électromotrice (f.e.m.). La seconde électrode de la pile sert de référence.

L'importance des protons dans la plupart des processus chimiques, géochimiques, biochimiques détermine très souvent le choix d'une électrode de référence à hydrogène.

Application: dans le cas des mesures de Eh et de pH, il s'agit de la d.d.p. entre une électrode de référence à potentiel constant et une électrode "sensible" dont le potentiel dépend de la concentration en électrons ou en protons:

- Eh est une mesure de l'activité⁽¹⁾ électronique de la solution,
- le pH est une mesure de l'activité en protons (ou ions hydrogène de la solution).

Les électrons neutralisant les protons, un grand nombre de réactions naturelles dépendent du Eh et du pH. Les diagrammes Eh -pH ont pour but de préciser, en fonction de ces paramètres, les conditions d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction (faisant intervenir des transferts d'électrons) et des processus de précipitation et de solubilisation en solution aqueuse.

(1) l'activité correspond à la concentration efficace (activité \leq concentration) d'où l'utilisation directe de Eh et de pH dans les modèles chimiques (voir aussi 3.1).

3. POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION- MESURE DE Eh

3.1- POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION- PRINCIPE ET UTILITE

Chaque milieu aqueux naturel est caractérisé par un potentiel d'oxydo-réduction ou Eh qui permet de comparer entre elles les réactions d'équilibres entre les minéraux et les eaux.

Le potentiel d'oxydo-réduction (ou potentiel redox) d'une solution où l'équilibre $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD + ne^-$ est réalisé, s'exprime sous la forme de la loi de Nernst:

$$Eh = Eo + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = Eo + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxydants}]}{[\text{réducteurs}]}$$

avec : R , constante des gaz parfaits ($1,987 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg.}^{-1}$)
($8,321 \text{ mjoule.mole}^{-1}.\text{deg.}^{-1}$)

T , température en degré Kelvin,

n , nombre électrons impliqués dans la réaction,

F , constante de Faraday (23,06 Kcal.),

Eo, potentiel standard d'électrode (f.e.m. de la pile considérée),

[] concentrations thermodynamiques ou activités des ions.

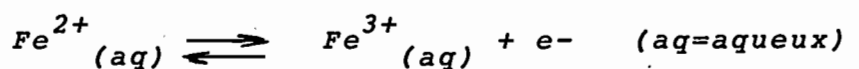
Cette équation n'est valable qu'à l'équilibre soit lorsque la réaction est réversible. Dans le cas de la pile Zn/ZnSO₄ // Cu/CuSO₄ qui débite dans un circuit extérieur, les conditions de réversibilité ne sont remplies que si:

- l'intensité du courant est suffisamment faible pour que les pertes internes par effet Joule dans la pile demeurent négligeables. La d.d.p. aux bornes de la pile est alors égale à sa f.e.m.

- les surfaces des lames métalliques ne sont pas altérées par le passage du courant. Cette condition est toujours remplie pour un métal plongeant dans la solution de l'un de ses sels.

Lorsque ces deux conditions sont simultanément réalisées, l'inversion du sens du courant au sein de la pile ne modifie pas la f.e.m. de cette dernière.

Application: Dans le cas de l'exemple classique,



à 25° C et 1 atmosphère, $E_h = 0,771 + 0,0592 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

Ainsi, si on connaît le E_h de la solution et l'activité d'un des deux ions, on détermine immédiatement le second et l'importance de l'un par rapport à l'autre.

3.2- ELECTRODES DE DEUXIEME ESPECE (CALOMEL OU CHLORURE D'ARGENT)

Dans la pile retenue plus haut et où l'électrode de référence est à hydrogène, la réaction ne peut être directement réalisée car il ne s'agit plus d'un métal mais d'un gaz. Il est alors nécessaire de faire intervenir un conducteur ne participant pas à la transformation mais capable de drainer les électrons mis en jeu. Ce conducteur est généralement un métal chimiquement inerte (or, platine).

La variation d'énergie libre standard de réaction de la demi-pile d'hydrogène est posée nulle (GARRELS et CHRIST, 1965), la d.d.p. qui y correspond est considérée comme zéro de référence. La d.d.p. d'une pile comprenant une électrode à hydrogène peut ainsi être attribuée entièrement à l'autre électrode.

L'électrode à hydrogène est cependant d'un emploi peu commode et on utilise de préférence des électrodes dites de deuxième espèce constituées d'un métal (Hg ou Ag le plus souvent) en contact avec un de ses sels très peu soluble (Hg_2Cl_2 appelé Calomel ou AgCl). Le sel est lui même en contact avec une solution à anion commun (généralement KCl). Les plus couramment utilisées sont:

- l'électrode au calomel ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$),
- l'électrode au chlorure d'argent ($Ag/AgCl/KCl$)

Dans tous les cas, l'électrode de référence est associée pour former une pile, à une électrode constitué d'un fil de platine (le KCl assure la jonction). On parle alors d'électrode combinée.

NOTE: au cours de l'utilisation des électrodes de référence, il se crée au contact entre le pont de KCl et l'échantillon à mesurer, un liquide de jonction de mélange à l'origine d'un potentiel supplémentaire (f.e.m. de Peltier). L'importance de ce potentiel

E_j dépend de la mobilité relative des ions majeurs (dans le pont salin et l'échantillon) et de leurs concentrations. Les ions H^+ et OH^- migrent beaucoup plus vite que les autres ions ce qui explique que bases ou acides forts induisent des potentiels de jonction de plusieurs dizaines de mV. Les sels utilisés dans les ponts électrochimiques ($KCl, K_2SO_4, KNO_3, NH_4NO_3$) sont choisis de telle manière qu'anions et cations correspondant aient sensiblement la même mobilité.

3.2.1-Procédure pour prévenir l'éventualité d'un fort potentiel de jonction

a) La force ionique du pont salin doit être au moins cinq à six fois plus élevée que la force ionique maximum suspectée dans les échantillons à analyser. Il ne peut plus y avoir d'effet des ions présents dans la solution.

b) le pont salin doit être "équitransférant":

$$\sum z^+ c^+ x^+ = \sum z^- c^- x^-$$

avec Z charge de l'ion

C concentration

X conductivité équivalente (voir à conductivité 7.4)

Dans le cas de KCl , $X K^+ = 73,52$ et $X Cl^- = 76,35$ (Tableau IX) et on a : $1 \times C \times 73,52 \neq 1 \times C \times 76,35$ ou $73,52 \approx 76,35$. KCl est équitransférant à 3% près.

c) Les ions du pont salin ne doivent pas normalement réagir avec ceux de l'échantillon. Si c'est le cas, d'une part la condition b) n'est plus remplie et d'autre part, des précipités peuvent obstruer la surface de contact de l'électrode

d) Pour éviter tout potentiel de jonction dans le sens échantillon - pont salin, on assure un "mouvement" au sein de ce dernier (en ouvrant la capsule en caoutchouc au niveau de l'orifice de remplissage) et on maintient un niveau de pont salin constant au-dessus de la solution à analyser.

Il faut enfin noter que le potentiel de jonction augmente lorsque des particules en suspension sont présentes dans la solution⁽¹⁾. Des particules colloïdales (électriquement très chargées)

(1) l'erreur la plus importante est constatée dans le cas de particules de granulométrie très fine et des $pH < 7$ dans la solution (cours d'eau en pointe de crue ou en décrue)

peuvent alors interférer dans les mobilités relatives de K^+ et de Cl^- (si le pont salin est du KCl). Il faut alors utiliser une électrode à gaine de verre.

TABLEAU I

Caractéristiques et domaines d'utilisation des électrodes
(extrait de LANGMUIR, 1971)

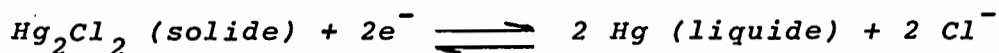
Matière au contact chantillon-pont salin	filtre d'asbeste	gaine de verre fritté
Vitesse au travers du contact (ml/jour)	0,1- 1	3-5
Stabilité du E_j /jour	± 2 mV ($\pm 0,03$ pH)	$\pm 0,06$ mV ($\pm 0,001$ pH)
Particularités	tendance à se boucher en présence de par- ticules en suspen- sion	ne se bouche pas mais la fuite du pont sa- lin peut être forte dans des échantillons peu concentrés et en petite quantité
Domaine d'utilisation	Recommandée dans le cas d'échantillons clairs ou peu concentrés	A utiliser lorsque des particules en sus- pension sont présentes

3.2.2- Calcul du Eh à partir du potentiel mesuré

En tenant compte du liquide de jonction, le voltage mesuré E' , dans le cas d'une électrode de deuxième espèce est de:

$E' = E + E_j$ où E_j est le potentiel induit par le liquide de jonction et E la différence de potentiel due à l'électrode seule.

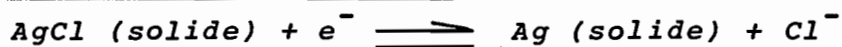
. Electrode (ou demi-pile) au calomel



la d.d.p. consécutive à cette transformation est de:

$$E_C = E_C^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

.Electrode (ou demi-pile) à AgCl



la d.d.p. consécutive à cette transformation est de:

$$E_S = E_S^\circ - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

Dans les deux cas, les potentiels standards (définition thermodynamique) E_C° et E_S° sont définis par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Leurs valeurs de 0 à 50° C figurent dans le tableau II. Des valeurs de E'_C dans la même gamme de température sont indiquées dans le tableau III. Les valeurs de E'_S sont obtenues de la façon suivante: deux électrodes, l'une au calomel et l'autre à Ag-AgCl, contenant le même pont salin de KCl sont placées dans la même solution et avec $[\text{Cl}^-]$ et E_j constants,

$$E'_S - E'_C = E_S - E_C = E_S^\circ - E_C^\circ$$

d'où
$$E'_S = E'_C + (E_S^\circ - E_C^\circ)$$

à 25° C avec un pont salin 3N. KCl

$$E'_S = 0,2549 - 0,0459 = 0,2090 \text{ volt}$$

TABLEAU II

Potentiels standards des électrodes au calomel et à Ag/AgCl de 0 à 50° C (extrait de LANGMUIR , 1971)

T(°C)	E_C° Hg-Hg ₂ Cl ₂	E_S° Ag-AgCl	$-(E_S^\circ - E_C^\circ)$
0	0.274	0.2366	0.0374
5	0.2729	0.2341	0.0388
10	0.2719	0.2314	0.0405
15	0.2708	0.2286	0.0422
20	0.2696	0.2256	0.0440
25	0.2682	0.2223	0.0459
30	0.2666	0.2190	0.0476
35	0.2649	0.2157	0.0492
40	0.2630	0.2121	0.0509
45	0.2610	0.2084	0.0526
50	0.2584	0.2045	0.0539

TABLEAU III

Potentiels standards (E'_c) des électrodes de 0 à 50° C (en volts) en fonction de la normalité du KCl utilisé (extrait de LANGMUIR, 1971).

T(°C)	0,1 N ^(b)	1N ^(c)	3N	3,5N ^(d)	saturé (4,16N à 25°C)
0	(0.337) ^a	0.2883	(0.262)	-	0.2602 ^c
5	(0.337)	(0.2877)	(0.261)	-	(0.2574)
10	(0.3363)	0.2868	0.2602	0.2556	0.2543
15	0.3361	(0.2857)	(0.2586)	(0.2539)	0.2511
20	0.3358	0.2844	0.2569	0.2520	0.2479
25	0.3356	0.2830	0.2549	0.2501	0.2444
30	0.3354	0.2815	0.2530	0.2481	0.2411
35	0.3351	(0.2799)	(0.2509)	(0.2460)	0.2376
40	(0.3349)	0.2782	0.2487	0.2439	0.2340
45	(0.3346)	(0.2763)	(0.246)	(0.242)	(0.2306)
50	(0.334)	0.2745	(0.244)	(0.240)	0.2272 ^c

(a) les valeurs entre () ont été obtenues par interpolation graphique ou extrapolation,

(b) ces potentiels sont ceux d'une électrode à double pont salin: une électrolyte interne 0.1N et un pont externe saturé KCl,

(c) valeurs calculées en supposant que $E_j = + 2,9$ mV,

(d) l'électrode 3,5N est saturée en dessous de 7°C.

Prenons le cas d'une mesure effectuée avec une électrode combinée Pt/KCl saturé/Ag/AgCl:

$$E'_{\text{mesuré}} = E'_{\text{solution/Pt}} + E'_{\text{Ag/AgCl, KCl saturé}}$$

Le E_h de la solution est obtenu en soustrayant le potentiel de la demi-pile Ag/AgCl de la f.e.m. totale mesurée. Cependant, le signe du potentiel de la demi-pile de référence doit être inversé afin que les potentiels soient en accord avec la direction du sens de déplacement des électrons dans le circuit:

$$E_h_{\text{solution}} = E'_{\text{solution/Pt}} = E'_{\text{mesuré}} - (-E'_{\text{Ag / AgCl/KCl saturé}})$$

Exemple: solution de Zobell employée pour étalonner les électrodes,

1. Pt/sat. KCl/Ag/AgCl $0,23112 - 1,57 \times 10^{-3}$ (t-25)
2. Pt, H₂(g.)/sat. KCl/Ag/AgCl $0,19881 - 1,01 \times 10^{-3}$ (t-25)
3. 1/2 cellule: Pt, H₂(g.)/sol. Zobell $0,42993 - 2,57 \times 10^{-3}$ (t-25)

(équations valables jusqu'à 55°C, NORDSTROM, 1977)

En 1 il s'agit de la valeur de E' mesurée; en 2 la valeur de E' Ag/AgCl, KCl sat. est donnée dans le tableau IV et en 3 il s'agit de la valeur du Eh de la solution de Zobell.

3.3- SUR LE TERRAIN

Eh peut souvent être mesuré sur le même appareil que le pH. Tout l'appareillage doit être maintenu à l'abri du soleil. Il faut éviter toute interférence électrique (pompe, moteur, vent) surtout pour les mesures à haute impédance (BACK et BARNES, 1961). Lors des mesures dans les eaux très aérées, l'oxygène dissous a tendance à réagir⁽¹⁾ avec l'électrode de platine, l'enveloppant d'un film d'oxyde de platine ou d'hydroxyde (CHARLOT et al. 1962). L'électrode doit donc être soigneusement nettoyée à l'eau distillée entre deux mesures (à signaler que d'autres interférences sont possibles avec H₂S, H₂, CH₄, CO). La mesure idéale devrait être réalisée à l'abri de l'air pour éviter toute introduction d'oxygène; dans le cas contraire on ne doit retenir que la plus faible valeur du Eh mesuré (SATO, 1961).

3.3.1- Etalonnage des électrodes

On emploie la solution de Zobell qui a l'avantage de contenir un couple oxydant/réducteur (redox) connu, stable et testé sur un grand intervalle de température.

Composition de la solution étalon de Zobell:

$3,33 \times 10^{-3}$ mole (ou 1,2672 g/l) de K₄Fe(CN)₆ ferrocyanide de potassium

$3,33 \times 10^{-3}$ ml (ou 0,9878 g/l) de K₃Fe(CN)₆ ferricyanide de potassium

0,10 mole (ou 7,5557 g/l) de KCl

Au cours du temps, il se produit une oxydation avec préci-

(1) c'est souvent le cas dans les eaux acides

pit  d'oxyde ferrique. D'après NORDSTROM (1977) cette solution doit être préparée:

- chaque semaine si l'on travaille à faible température,
- chaque jour si l'on travaille au-dessus de 30 C en raison de l'augmentation de la cinétique des réactions suivant la loi d'Arrhénius (voir détail de cette loi au paragraphe consacré à la conductivité)

Domaine d'utilisation des électrodes: en dessous de 70 C, on peut employer indifféremment les deux types d'électrodes (calomel et Ag/AgCl). Au-dessus de cette température, le calomel devient instable (BATES, 1973) et exclu l'emploi de cette électrode.

Etalonnage: il s'effectue dans une solution de Zobell en utilisant alternativement deux électrodes pendant les mesures de façon à détecter rapidement la contamination éventuelle d'une électrode. Les meilleures conditions sont réunies lorsque la solution de Zobell et l'échantillon sont à la même température ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Par exemple, pour une électrode au calomel et avec $t \leq 55^\circ\text{C}$, la f.e.m. mesurée est d'après NORDSTROM (1977) de:

$$E' \text{ (volts)} = 0,18441 - 0,00185 (t-25)$$

Le potentiel de l'électrode de référence est alors contrôlée en utilisant le E_h de la solution de Zobell:

$$\begin{aligned} E'_{\text{calomel}} &= E_{h_{\text{Zobell}}} - \text{f.e.m. mesurée} \\ &= 0,42993 - 0,00257(t-25) - (0,18441 - 0,00185(t-25)) \\ &= 0,24552 - 0,00072 (t-25) \end{aligned}$$

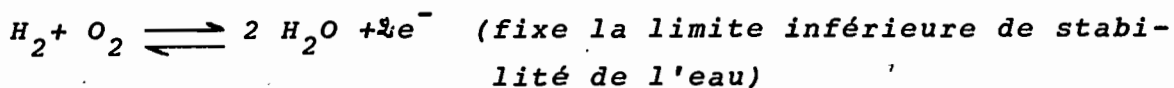
Les valeurs de E' , mesurées avec l'emploi d'une électrode de référence Ag/AgCl, KCl sat. sont indiquées dans la tableau IV (revoir aussi 3.2.2).

L'agitation de l'ensemble électrode-échantillon active la stabilisation des lectures de E_h dans le cas de systèmes faiblement équilibrés mais, elle doit être interrompue durant les lectures pour éliminer le potentiel inhérent à cette agitation (BACK et BARNES, 1961).

3.3.2- Limites et signification d'une mesure de E_h

Domaine de mesure

L'eau peut jouer à la fois le rôle d'oydant:



comme celui de réducteur:

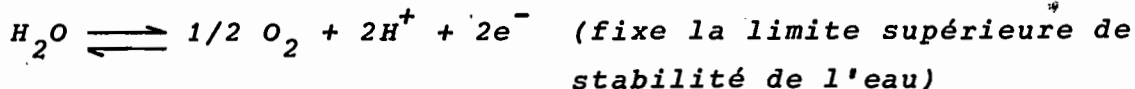


TABLEAU IV

f.e.m. (électrode Ag/AgCl, KCl sat.) et Eh de la solution de Zobell entre 0 et 100°C (extrait de NORDSTROM, 1977)

T (°C)	f.e.m. (mV)	Eh (mV)	T (°C)	f.e.m. (mV)	Eh (mV)
0	268	491	50	192	365
2	265	486	52	189	360
4	263	481	54	186	354
6	260	477	56	182	349
8	257	472	58	179	343
10	254	467	60	176	338
12	251	462	62	172	332
14	248	457	64	169	326
16	245	453	66	165	321
18	242	448	68	162	315
20	239	443	70	159	309
22	236	438	72	155	304
24	233	433	74	152	298
26	230	428	76	148	292
28	227	423	78	145	286
30	224	418	80	141	280
32	221	416	82	138	275
34	218	407	84	134	269
36	215	402	86	130	263
38	211	397	88	127	257
40	208	393	90	122	251
42	205	386	92	120	245
44	202	381	94	116	239
46	199	376	96	112	233
48	195	370	98	109	226
25	232	430	100	105	220

En réalité, la limite supérieure de mesure de Eh dans les milieux en contact avec l'atmosphère correspond à une pression partielle d'oxygène de moins de 10^{-10} atmosphère (eaux stagnantes). Dans la plupart des eaux de surface, à 25°C, p_{O_2} excède $10^{-3,6}$ atmosphère, ce qui correspond à une concentration en oxygène

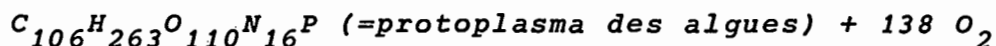
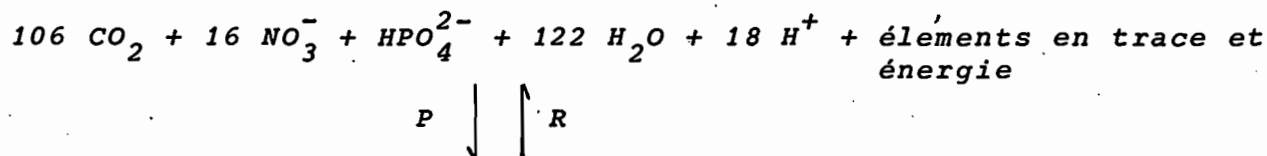
dissous de 0,01 ppm, représentée par l'aire hachurée sur la figure 1.

Première conclusion: le Eh ne doit être mesuré que dans des milieux où la teneur en oxygène dissous est inférieure à 0,01 ppm.

Problèmes éventuels:

- Lors des mesures, la stabilisation est longue et l'on observe parfois une dérive continue de la valeur indiquée par l'appareil. L'exemple type est celui des eaux de surface à pouvoir tampon faible (faible capacité redox)⁽¹⁾. Il s'agit de systèmes très oxydants avec des réactions secondaires inhérentes à l'activité microbienne.

Les processus biologiques de production photosynthétique P (vitesse de production de la matière organique) et de respiration hétérotrophe R (vitesse de dégradation de la matière organique) contrôlent le potentiel redox de l'hydrosphère lorsque la concentration en matériel organique vivant est élevée (STUMM et STUMM-ZOLLINGER, 1979)



La conséquence sur le plan pratique est immédiate:

. dans un milieu bien tamponné, à capacité redox élevée, la reproductibilité des mesures est de $\pm 5\text{mV}$,

. dans un milieu faiblement tamponné, la reproductibilité des mesures de Eh est, dans le meilleur des cas de 50 mV

- Si la mesure du pH est impossible sur place, les échantillons doivent être conservés à + 4°C pour inhiber l'activité bactérienne. On prendra soin d'exclure au préalable l'oxygène atmosphérique au moyen d'azote (ZOBELL, 1946).

(1) la capacité redox est définie par la quantité (en moles) de réducteur puissant qui doit être ajoutée à 1 litre de la solution mesurée pour abaisser le Eh de 1 volt (LANGMUIR, 1971)

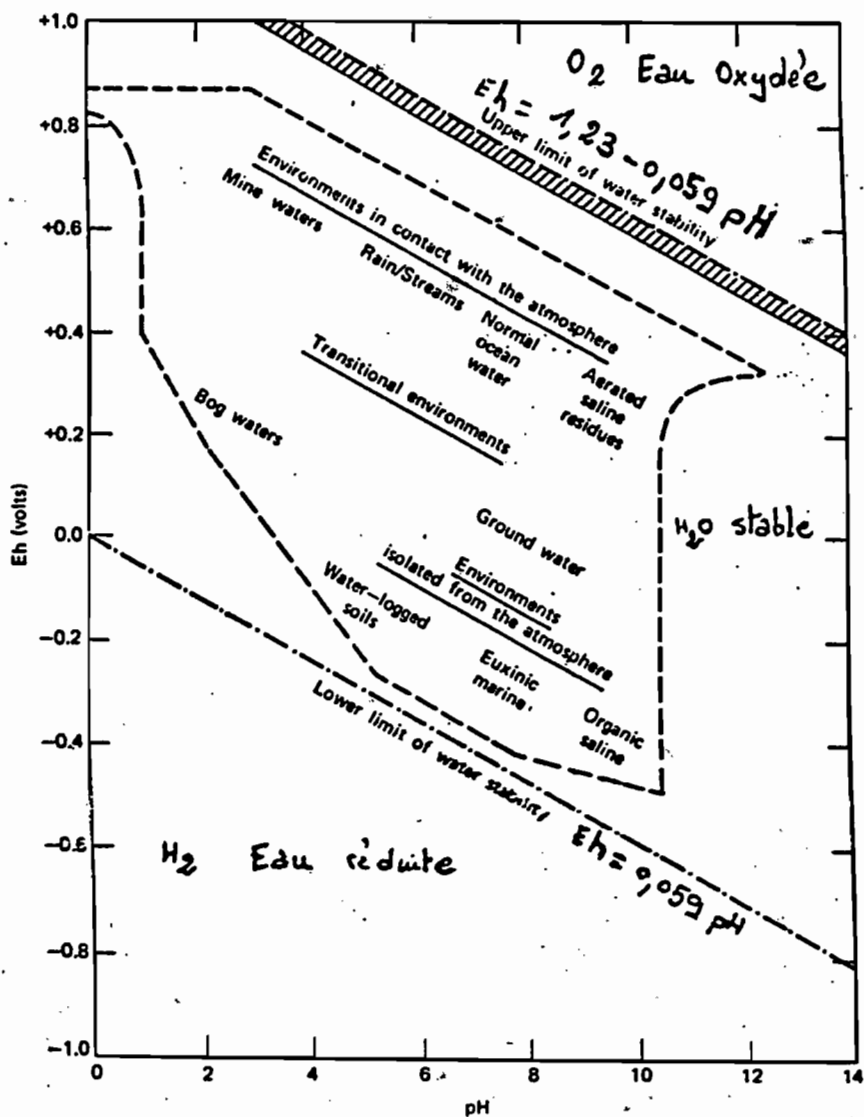


Fig.1- Répartition des eaux naturelles en termes de Eh et de pH, à 1 atmosphère et à 25° C.

3.4- EXPLOITATION DES MESURES DE Eh

L'utilisation quantitative passe par l'application de la loi de Nernst et suppose par conséquent que les réactions d'oxydo-réduction soient réversibles ce qui est rarement le cas dans les milieux naturels. En supposant que cette condition soit remplie, il faudrait encore être certain que le Eh mesuré n'est pas un potentiel mixte, résultant de plusieurs réactions redox (fig.2). Pour plus de détails consulter l'ouvrage de MASSARD et al(1978).

En conclusion, les mesures de Eh seront, en général, considérées comme un moyen descriptif; couplées avec la mesure du pH,

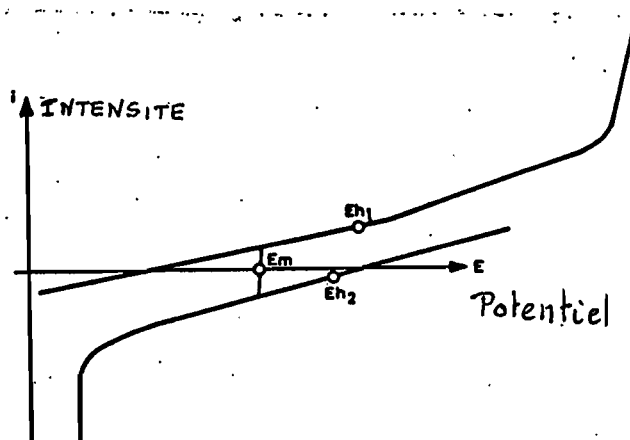


Fig. 2- Exemple où deux systèmes redox sont présents; le E_h mesuré est alors un potentiel mixte (MASSARD et al. 1978)

elles permettent de déceler des sens d'évolution (Fig.2) .

Le potentiel redox d'une eau déterminée à un pH donné sera corrigé, afin de permettre des comparaisons, pour un pH défini habituellement de 7. Le symbole employé est E_7 , il est calculé partir du tableau V. Ainsi à 25°C, chaque unité pH au-dessus de 7 correspond à une diminution de 59 millivolts de potentiel et inversement.

TABLEAU V

Valeurs de $2,3 \frac{RT}{F}$ entre 0 et 30° C pour le calcul de E_7 (extrait de DUSSART, 1966) ⁽¹⁾

$T^\circ C$	$2,3 \frac{RT}{F}$	$T^\circ C$	$2,3 \frac{RT}{F}$
0	0,0542	16	0,0573
2	0,0546	18	0,0577
4	0,0550	20	0,0581
6	0,0554	22	0,0585
8	0,05575	24	0,0589
10	0,0561	26	0,0593
12	0,0565	28	0,0597
14	0,0569	30	0,0601
15	0,0571	25	0,0591

(1) d'après G. CARPENI in LOISELEUR 1954)

4.-OXYGENE DISSOUS

Deux raisons principales incitent à mesurer la teneur en oxygène dissous:

- elle remplace celle du Eh lorsque la teneur en oxygène dissous est supérieure à 0,01 ppm,
- elle permet, contrairement à la mesure de Eh, une approche quantitative.

4.1- METHODES UTILISEES

4.1.1- Méthode iodométrique

Cette méthode de dosage de l'oxygène dissous selon le procédé dit de WINKLER est longue à mettre en oeuvre au laboratoire et d'utilisation difficile sur le terrain. Pour son emploi in situ, il faut se rappeler que:

- la teneur en oxygène dissous doit être supérieure à 0,2 mg/l,
- la méthode ne peut pas être utilisée en présence de matières organiques (tanins, acides humiques, lignine, ...) qui fixent l'iode par des réactions d'addition ou de substitution,
- en présence de matières en suspension susceptibles de fixer ou de consommer l'iode, il faut au préalable opérer une floculation et une séparation des m.e.s. par entraînement à l'hydroxyde d'aluminium (procédé opératoire détaillé dans la note 2831-76 (38) de l'ISO, organisation Internationale de Normalisation).

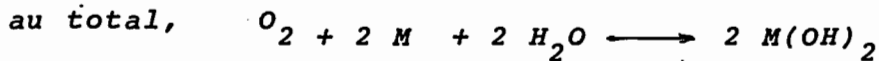
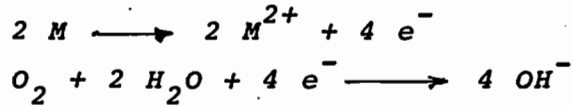
4.1.2- Méthode électrochimique

Le dosage de l'oxygène dissous est réalisé à l'aide d'une sonde à membrane. La limite inférieure de détection est de 0,1 mg/l. Il y a peu d'interférences possibles, sauf en présence d'un gaz plus oxydant que l'oxygène moléculaire tel que le chlore.

Principe de la méthode:

La sonde est constituée d'une cellule contenant l'électrolyte et de deux électrodes métalliques. La cellule est fermée par une membrane à perméabilité sélective (pour l'oxygène).

La d.d.p. est engendrée soit par les électrodes (cellule galvanique), soit par une source de tension extérieure (cellule polarographique). Les transformations sont les suivantes:



En résumé, l'oxygène dissous dans le milieu liquide diffuse à travers une membrane puis subit une réduction électrochimique. La diffusion de l'oxygène est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène, liée par la loi de HENRY, à la concentration dans le milieu liquide. Rappelons qu'à pression constante, la quantité de gaz dissoute dans un volume donné de liquide diminue avec l'augmentation de température (1).

Il peut être nécessaire de compléter la sonde de type galvanique (exemple Pb-Ag) ou de type polarographique (exemple Ag-Au) par un thermomètre permettant la lecture à 1°C près, et (ou) un baromètre.

Mode opératoire:

La majeure partie des indications ci-dessous sont extraites de la note 2832-76 (38) de l'ISO. Le mode opératoire est fourni avec chaque appareillage mais il nous paraît utile d'insister sur un certain nombre de précautions à prendre au cours de la manipulation:

- ne jamais toucher la sonde avec les doigts,
- après un changement de membrane, celle-ci doit être humidifier et l'étalonnage ne doit être réaliser qu'après un délai d'une heure,
- il ne doit pas y avoir de bulles d'air derrière la membrane,
- seule la valeur maximale (et non minimale comme dans le cas du Eh), indiquée par l'appareil, est à retenir car une petite quantité d'oxygène est consommée par la cellule au

(1) certaines sondes sont équipées d'éléments thermosensibles permettant la compensation instantanée.

niveau des électrodes,

- dans le cas où le dosage est effectué non pas dans une veine liquide mais dans un récipient, il y a lieu de brasser le liquide, le récipient étant complètement rempli et fermé pour éviter une réoxygénation de la solution par l'air.

Étalonnage de la sonde: laisser la sonde dans l'air, en ambiance humide de préférence, jusqu'à la lecture d'une valeur maximale et constante que l'on ajuste à la valeur réelle en tenant compte de la température et de la pression (se reporter aux tables A et B en annexe).

Lorsque la mesure est faite, le résultat doit être exprimé en milligrammes d'oxygène par litre, avec une décimale. Si la température au moment de la mesure est différente de celle de l'étalonnage, la valeur réelle est obtenue en multipliant la valeur lue par le rapport entre la solubilité à la température de mesure et la solubilité à la température d'étalonnage.

Exemple:

Température d'étalonnage	: 25° C
Solubilité à 25° C	: 8,3 mg/l
Température au moment de la mesure	: 27° C
Valeur lue sur l'appareil	: 7,0 mg/l
Solubilité à 27° C	: 8,0 mg/l
Valeur réelle à 27° C	: 6,7 mg/l

L'emploi d'une chambre d'étalonnage permet d'éviter ces calculs. La sonde, placée dans un cylindre (Fig.3a), est immergée; après quelques minutes, l'étalonnage à l'air, et à la température de l'échantillon qui sera mesuré, est possible.

Lorsque la sonde est placée derrière le cylindre (pour éviter un courant trop fort), la mesure peut être effectuée directement dans la veine liquide (Fig.3b) en agitant doucement la canne.

Par ailleurs, on prendra soin de contrôler de temps à autre le zéro de l'appareil de mesure. Ce contrôle est réalisé en immergeant la sonde dans de l'eau additionnée de

sulfite de sodium (Na_2SO_3) à raison de 1g/l environ et d'une trace d'un sel de cobalt.

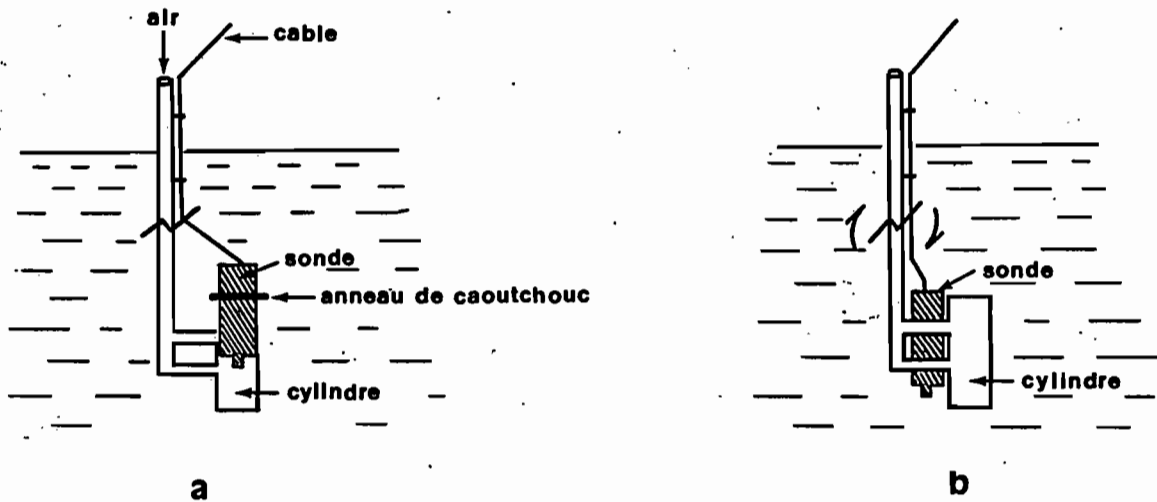


Fig. 3- Positions différentes de la sonde par rapport au cylindre.

4.2- MESURES DANS DES SOLUTIONS A SALINITE ELEVÉE

Plus la teneur en sels d'une eau est élevée, plus la solubilité de l'oxygène dans cette eau est réduite. Dans ce cas, la méthode iodométrique est inutilisable tandis que la mesure par voie électrochimique doit être corrigée (WALKER et al. 1970). La valeur obtenue après correction (température, pression) est multipliée par le facteur $(1-0,0048xK)$ où K est le contenu en sels, en g/l. Sur le terrain le coefficient K est rapidement évalué en admettant l'égalité approximative suivante:

$$1 \text{ g/sel/litre d'eau} = 1500 \mu\text{mho.cm}^{-1} \text{ (conductivité).}$$

Cette méthode devient hasardeuse lorsque la salinité dépasse 30‰, dans certains lacs renfermant par ailleurs de l' H_2S (HAMMER et HAYNES, 1978). Les appareils sont parfois équipés d'une "correction de salinité" (?).

4.3- QUEL EST L'APPAREIL IDEAL SUR LE TERRAIN ?

Les critères suivants ont été retenus:

a)-facilité de changement de la membrane et de mise en place de l'électrolyte,

b)-stabilité de la réponse de la sonde (mêmes concentrations),

c)-temps de réponse de la sonde (variations brusques des concentrations),

d)-temps de polarisation nécessaire à la sonde, lors de la mise en service, pour fournir un signal stable,

e)-qualité de la compensation de température et de teneur en sels. CORRIEU et al. (1977), ont testé 3 appareils de type galvanique et 6 appareils de type polarographique.

critère(a): le montage de la membrane est dans la plupart des cas, particulièrement malaisé; le modèle le plus simple semble être celui de PONSELLE O2T.

critère(b): l'étude signalée ci-dessus place le Y.S.I. 57+sonde 5739 en première position.

critère(c): le Y.S.I. et le PONSELLE offrent les meilleurs temps de réponse.

critère(d): c'est le plus important lors de mesures ponctuelles. Tous les appareils testés se stabilisent en moins de cinq minutes à l'exception des 4 suivants: PHOX 62T, KENT[®] 1520+sonde 1521, BECKMAN Friedlab I008 + sonde 39553, LOVIBOND OX500 +BAS 410.

critère(e): la compensation des variations de température est bonne avec le Y.S.I. et le LOVIBOND (écart moyen entre valeur lue et valeur théorique inférieur à 1,5 % de cette dernière).

On constate, bien évidemment, que la qualité des appareils varie selon les critères retenus. Pour notre part, nous avons travaillé avec le Y.S.I. +sonde 5739 du laboratoire de Géologie de l'ORSTOM à Dakar. Au cours des mesures, deux problèmes majeurs sont apparus:

-la mise en place de l'électrolyte et de la membrane n'est pas d'une grande facilité sur le terrain; les bulles d'air sont fréquentes et le diaphragme qui sert à les chasser pose souvent un problème d'étanchéité,

-l'agitation de l'échantillon; l'emploi d'une chambre d'étalonnage a permis d'atténuer la dérive de la valeur lue. Un branchement pour agitateur est prévu sur cet appareil, mais son coût est excessif.

Nous avons aussi utilisé, dans les mêmes conditions, le W.T.W. OXI 5A avec une sonde BO 106K⁽¹⁾. La mise en place de la membrane et de l'électrolyte m'est apparue plus facile que sur le Y.S.I. mais la sonde du W.T.W. semble mal supporter des températures de l'air supérieures à 40°C, lesquelles sont très fréquentes sur le fleuve Sénégal.

4.4- TRANSFORMATION DE LA TENEUR EN OXYGENE DISSOUS EN PRESSION PARTIELLE

Rappelons qu'à température constante, la quantité de gaz dissoute dans un volume donné de liquide est proportionnelle à la pression de ce gaz (loi de HENRY) d'où:

$$C = K.p$$

C étant la concentration (en mg/l)
 p la pression du gaz (en atmosphères)
 K un coefficient d'absorption caractéristique du gaz (Tableau VI)

Ainsi pour une teneur de 8,1 mg/l d'oxygène dissous, la pression partielle d'oxygène est à 25°C de:

$$p_{O_2} = \frac{8,11}{38,71} = 0,2095 \text{ atmosphère}$$

TABLEAU VI

Valeurs de K, de 0 à 40°C pour O₂, CO₂, H₂S (DUSSART, 1966)

T°C	O ₂	CO ₂	H ₂ S	T°C	O ₂	CO ₂	H ₂ S
0	67,59	3347	7027	16	45,63	1904	4309
2	63,96	3091	6589	18	43,82	1789	4086
4	60,61	2872	6178	20	42,29	1689	3929
6	57,57	2681	5795	25	38,71	1450	3432
8	54,75	2494	5441	30	35,94	1250	
10	52,12	2319	5112	35	33,60	1106	
12	49,79	2166	4823	40	30,81	974	
14	47,64	2033	4556				

(1) aimablement prêté par M. F-X. COGELS de l'Institut des Sciences de l'Environnement, Université de Dakar.

5.- Le pH

5.1- INTERET DE LA CONNAISSANCE DU pH

Il s'agit là d'une mesure courante, devenue classique, sur la quasi-totalité des eaux prélevées. Sa connaissance est nécessaire dans plusieurs domaines. Elle permet par exemple, de se rendre compte instantanément si une eau est acide ou pas, c'est à dire si certaines réactions chimiques ou biochimiques y sont possibles ou non. Le pH constitue un témoin de la plupart des réactions chimiques entre espèces minérales ou entre substances organiques ou des interactions entre les deux.

La mesure du pH, sur le terrain, permet immédiatement de déceler la présence ou non de carbonates qui apparaissent pour des pH supérieurs à 8,3 (voir 6.3.1. et Fig.5). Il peut aussi indiquer le mélange d'eaux d'origine différente (cas de mélange entre eaux de surface/eaux de nappe au cours de l'étiage des rivières).

Sur le plan technique, sa connaissance oriente le conditionnement des eaux. Ainsi, si le pH est supérieur à 4, l'eau ne renferme pas de fer ferrique dissous mais uniquement du fer ferreux (cas de solutions sans contact direct avec l'atmosphère); il faut alors acidifier l'échantillon afin d'éviter que le fer ferreux ne s'oxyde en fer ferrique et ne précipite. Autre exemple, celui des eaux très turbides: si le pH est supérieur à 7,5, le carbone des matières en suspension dosé au carmographe va correspondre au carbone total, minéral et organique. Dans le cas contraire il s'agira du carbone organique seul (PAYCHENG, 1980). La mesure du pH évite alors des manipulations superflues.

En ce qui concerne l'interprétation, l'importance de la mesure du pH sur le terrain est multiple:

- la comparaison des valeurs terrain/laboratoire permet de déceler d'éventuelles réactions entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse et de savoir ainsi à quoi s'en tenir quant à la signification des résultats. De tels problèmes sont fréquents pour les eaux souterraines (de nappes, thermales, de gisement) ou pour des eaux riches en substances

organiques,

- la mesure du pH est nécessaire pour déterminer l'agressivité d'une eau (LANGELLIER, 1936),

- associée à celle du Eh, elle conduit à préciser la place d'une eau dans les domaines de stabilité des divers minéraux pour à déterminer, en réalité, la précipitation ou la solubilisation de minéraux présents dans cette eau,

- la simulation des équilibres thermodynamiques, les tests de saturation vis à vis de minéraux n'ont de signification que dans la mesure où l'on dispose des valeurs dans le milieu naturel. On peut cependant s'interroger sur l'intérêt de tests de simulation menés à partir d'une valeur de pH de terrain et de concentrations déterminées au laboratoire (revoir 1).

En résumé, la mesure du pH in situ permet:

- sur le terrain, de se faire une "idée" de l'échantillon et de le conditionner en conséquence,

- au laboratoire, de mieux orienter les analyses,

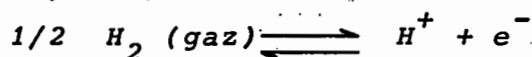
- au stade de l'interprétation, de disposer par rapport aux résultats d'analyses d'une valeur de référence qui accorde ou non du "crédit" aux résultats.

5.2- RAPPELS THEORIQUES

On trouvera dans n'importe quel ouvrage de chimie générale, des développements théoriques sur les équilibres acido-basiques en milieu aqueux. Il est indispensable de s'y reporter ^{pour} bien comprendre le sens d'une évaluation du pH sur une échelle allant de 1 à 14. Je rapelle simplement que les concentrations en ions H^+ , qui sont toujours très faibles, s'expriment généralement par des puissances négatives de 10. La notation pH est plus facile à manier:

$$pH = \log 1/[H^+]$$

ainsi à la neutralité, il y a 10^{-7} mole.l⁻¹ ions H^+ et le pH est de 7. Cette valeur est mesurée, comme dans le cas du Eh par l'intermédiaire d'électrodes. L'électrode à hydrogène est ici aussi l'électrode de référence standard définie par la réaction (LANGMUIR, 1971):



la loi de Nerst s'écrit: $E_h = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] / [pH_2]^{1/2}$

Si l'électrode est placée dans une solution à pH variable, avec pH = 1 constante, alors $E_h = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] = 1,984 \times 10^{-4} T \times pH$ et à 25° C, on peut écrire :

E_h
à une augmentation de 59,16 mV du potentiel mesuré à 25° C).

5.3- MESURES COURANTES ENTRE pH 4 ET pH 9

Différents types d'électrodes sont disponibles en fonction de la solution à analyser. Le lecteur trouvera ci-dessous, les principales conclusions de l'étude réalisée par WESTCOTT (1977) sur différents types d'électrodes.

solution	annular ceramic	quartz	perma-probe and fiber	sleeve
oxidizing and reducing agent	S (1)	R (2)	R	S
precipitates & colloidal suspension	S	S	S	R
strong base	R	S	-	S
strong acid	-	R	S	-
low ionic strength	R	R	R	S
non aqueous solution	S	R	-	S

(1) Satisfaisant, (2) Recommandé

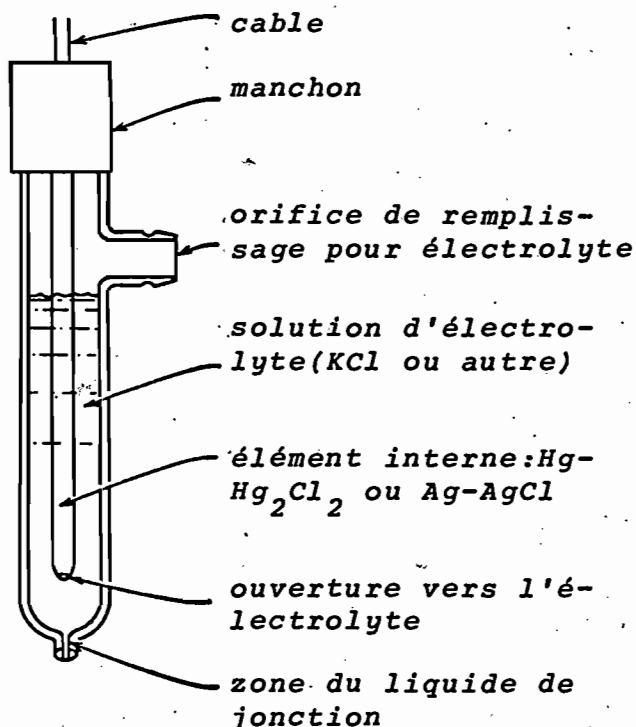
Sur le terrain, il est plus pratique d'utiliser une électrode combinée que deux électrodes (une de verre et une de référence).

5.3.1- Utilisation de deux électrodes (WESTCOTT, 1977)

- l'électrode de verre doit être conservée dans une solution tampon

- l'électrode de référence doit être conservée dans une solution 0,1 M KCl, si KCl est le pont électrochimique utilisé. Le niveau de ce dernier dans l'électrode est toujours maintenu au-dessus de celui de la solution 0,1 M de KCl, afin d'éviter toute dilution à l'intérieur de l'électrode (Fig.4)

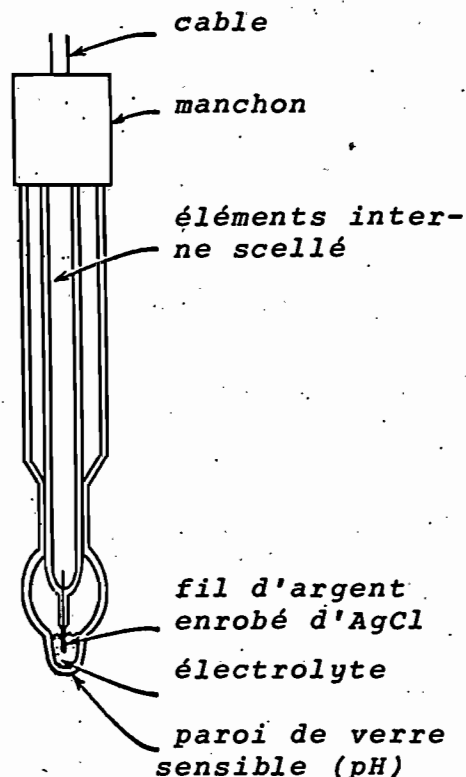
ELECTRODE DE REFERENCE



solution d'électrolyte dilué 1/10

stockage des électrodes

ELECTRODE DE VERRÉ



solution tampon pH = 4

Fig.4- Description des électrodes les plus courantes

5.3.2- Utilisation d'une électrode combinée

L'électrode est généralement conservée dans une solution 0,1M KCl légèrement acide.

Le tarage du dispositif est réalisé à l'aide de solutions tampons de pH connu. Dans tous les cas, se rappeler que le pH réel de la solution tampon varie légèrement avec la température (valeurs à lire à 0,05 unité pH).

Si l'on tient à préparer soi-même les solutions tampons, ne pas oublier (AFNOR, 1979):

- d'utiliser de l'eau distillée bouillie,
- de sécher les sels une heure à 110°C avant de les employer (sauf le borax employé à l'état de décahydrate).

5.3.3- Contrôle d'une électrode

Le contrôle d'une électrode nécessite un test dans deux solutions de pH différent (par exemple de pH 4 et 7). L'étalonnage à pH 4 étant réalisé, le tarage à pH 7 doit être exact à $\pm 0,3$ pH avec un temps de réponse d'une minute; dans le cas contraire, il faut changer d'électrode.

5.3.4- Mesure dans une solution de pH inconnu

Afin de s'affranchir des effets du potentiel d'asymétrie de la membrane de verre et des potentiels de jonction et de diffusion entre l'électrode de référence et la solution testée, ceux-ci doivent être sensiblement les mêmes dans la solution tampon et la solution. Ces conditions sont réalisées lorsque:

-le pH des solutions tampons est voisin de celui des échantillons,

-les températures des solutions tampons et de l'échantillon sont sensiblement les mêmes,

-les forces ioniques des solutions tampons et de l'échantillon testé ne diffèrent pas trop. Il est possible de préparer des solutions tampons de force ionique très élevée (PYTKOWICZ et al., 1967).

Les solutions de faible force ionique (eau de pluie) ou très chargées en substances colloïdales (premières eaux de l'onde de crue) ou encore fortement salées (eau de lacs interdunaires) nécessitent beaucoup de temps avant de fournir une valeur stable du pH. Les valeurs les plus reproductibles et les plus stables sont obtenues dans les solutions tampons choisies comme telles du fait de leur résistance à un changement de pH par addition de base ou d'acide. Il s'ensuit que les variations de pH sont rapides dans le cas d'échantillons

peu tamponnés (voir 6.3.2) surtout lorsqu'ils sont stockés sans précaution particulière: réactions avec les particules présentes, avec le flacon plastique ou réaction à caractère plus organique, etc...).

Après la mesure de l'échantillon A, et avant celle de l'échantillon B, l'électrode doit être nettoyée avec un peu de la solution B de préférence à l'eau distillée (dont le pH n'est pas égal à 7 à 25°C) qui nécessite d'essayer l'électrode conduisant ainsi à augmenter les tensions électrostatiques à sa surface.

5.3.5- Problèmes éventuels lors d'une mesure

Aiguille dérivante: contrôler le câble et les fiches des électrodes ainsi que le contact fiche/douille. Sans amélioration, changer commutateur, résistance ou potentiomètre.

Indication instable: une partie du pont électrochimique (KCl) a dû s'écouler ou a été diluée parce que le niveau de KCl n'a pas été maintenu au dessus de celui de la solution testée. Vider le KCl pollué, remplir l'électrode avec une solution contrôlée de KCl et laisser l'orifice de remplissage ouvert pendant les mesures, pour assurer un mouvement continu au sein de l'électrolyte.

Membrane bouchée: l'impédance de la membrane de l'électrode est alors trop grande. Faire baigner l'électrode pendant 12 heures dans une solution 0,1 M de KCl, ou faire bouillir la membrane dans une solution de KCl dilué pendant 10 minutes.

Matières en suspension: problème très fréquent dans le cas de mesure avec deux électrodes.

5.3.6- Conseils

Eviter les modèles fonctionnant avec des piles non standard. Les piles alcalines et surtout les piles au lithium s'avèrent les plus fiables sur le terrain.

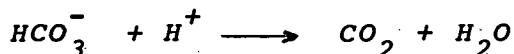
Choisir de préférence les modèles pourvus d'une échelle dilatée entre pH 5 et pH 8.

6. ALCALINITE

6.1- PRINCIPE ET INTERET

"La réserve alcaline" ou l'alcalinité d'une eau est définie par la quantité d'ions H^+ qu'il faut ajouter à une solution jusqu'à ce que toute nouvelle diminution du pH corresponde exactement à toute nouvelle addition d'ions H^+ ...

Considérons un système carbonaté aqueux contenant $NaHCO_3$ à un pH tel que l'anion dominant en solution soit HCO_3^- , toute addition d'ions H^+ sous forme d'HCl par exemple va se traduire par une diminution de la concentration de l'ion HCO_3^- et un dégagement de CO_2 suivant la réaction:



des ions H^+ sont consommés par la réaction... la diminution du pH ne correspond pas à la quantité d'ions H^+ ajoutés... jusqu'à ce que tous les ions HCO_3^- aient été consommés... L'alcalinité mesurée d'une eau correspond donc aux anions d'acides faibles ⁽¹⁾ susceptibles de réagir avec l'ion H^+ lors d'une titration (AL DROUBI, 1976; BOURRIE, 1976). Ces ions d'acides faibles peuvent être (Fig. 5): HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , $H_3SiO_4^-$, $B(OH)_4^-$, F^- , HSO_4^- etc... Les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en général les ions dominants:

$$[\text{Alcalinité}] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Cette quantité pouvant être positive, négative ou nulle. Elle s'exprime en fonction des espèces chimiques du système CO_2-H_2O seul: à température donnée, elle ne dépend que de la pression partielle de CO_2 et du pH.

Si on examine la figure 5, on constate que lorsqu'une eau à un pH compris entre 6,4 et 8,33, la molalité des ions HCO_3^- constituent l'essentiel de l'alcalinité ⁽²⁾. On parle alors d'eau bicarbonatée.

(1) de pH 4 à pH 10, les cations et anions conjugués de bases fortes et d'acides forts ne sont pas réactifs.

(2) mais, même si l'ordre de grandeur est le même, l'alcalinité ne se comporte pas de la même façon que l'ion HCO_3^- (BOURRIE, 1976).

Note: Une figure bien moins schématique et comportant tous les autres anions d'acides faibles constituant l'alcalinité est donnée par HANSSON et JAGNER (1973).

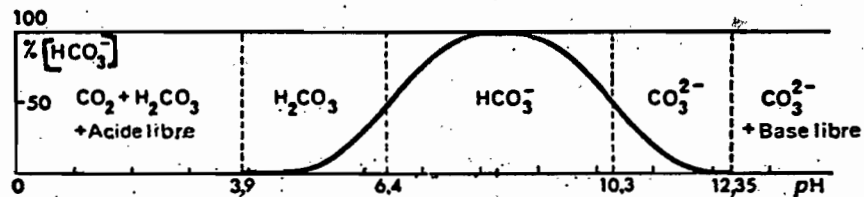


Fig.5- Stabilité des carbonates en fonction du pH

6.2- MESURE PAR LA METHODE DE GRAN

6.2.1- Mode opératoire

La méthode la plus simple tout en étant très performante est fondée sur la neutralisation d'une solution à l'aide d'un acide fort jusqu'à un pH inférieur à 4. Le pH est noté au début de la titration et après chaque addition d'acide fort, titré à la burette. Le virage s'effectue lorsque la diminution du pH correspond à la quantité d'ions H^+ ajoutés. Ce virage est très difficile à mesurer si ce n'est par le diagramme de GRAN (1952)

Le papier de GRAN, quadrillé en antilogarithmes, et corrigé de la variation de volume de l'échantillon au cours de la titration ⁽¹⁾ permet d'obtenir (Fig.5) le volume d'acide équivalent à l'alcalinité, en portant en abscisse les volumes d'acide ajoutés et en ordonnée les pH correspondants (KREMPP et MILLON, 1975).

Pour des eaux peu chargées, comme les eaux des fleuves, on

(1) ORION commercialise le papier de GRAN (trois corrections de volume possibles).

utilise comme solution d'acide fort de l'acide sulfurique N/100; pour des eaux de salure proche de celle de l'eau de mer, de l'acide sulfurique N/10.

On a la relation:

Alcalinité x volume de la prise = titre de l'acide x ml d'acide ajoutés au point d'inflexion.

Pour une prise de 100 ml et un acide N/100,

(Alcalinité) meq./l = ml d'acide

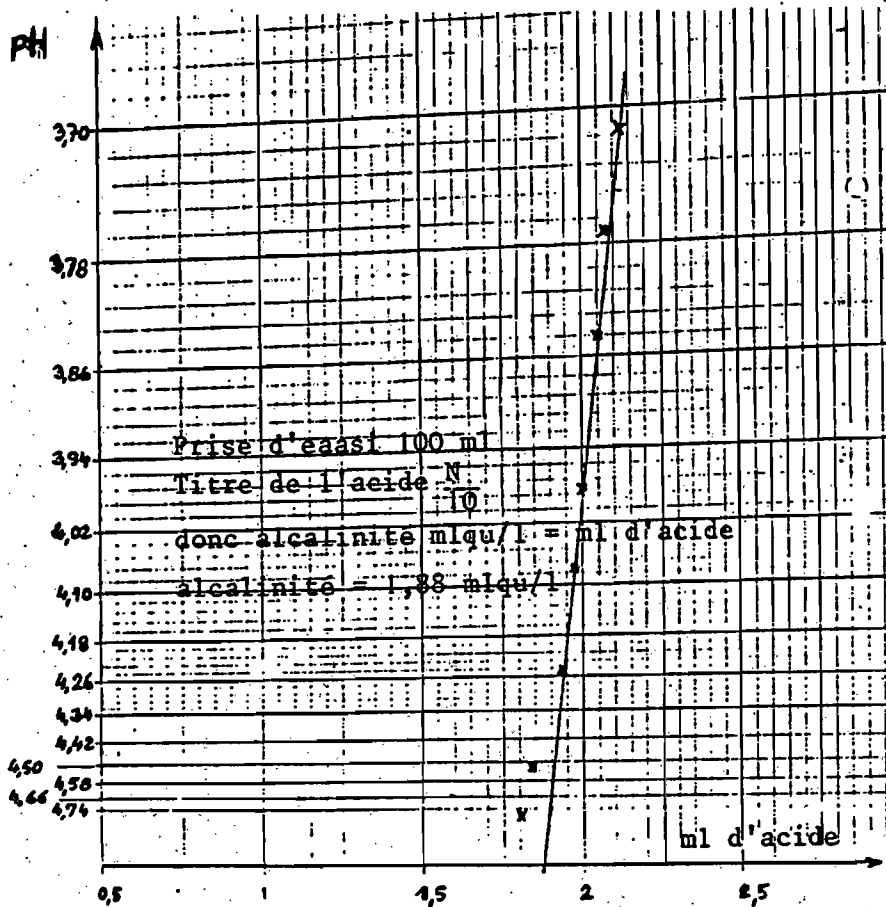


Fig. 6- Exemple de détermination de l'alcalinité (extrait de KREMPP et MILLON, 1975)

6.2.2- Avantages de la méthode

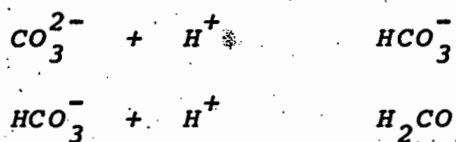
Elle est relativement simple à mettre en oeuvre et elle permet d'obtenir tout de suite une valeur sûre. Plus précise que la méthode du pH fixe pour le dosage des bicarbonates (PAYCHENG, 1980), intégrant par ailleurs les autres anions d'acides faibles, elle permet souvent de rétablir l'équilibre de la balance ionique de certaines analyses.

6.2.3- Inconvénients de la méthode

Lors de la manipulation, une agitation de la solution titrée, autre que manuelle, est souhaitable mais difficile à réaliser sur le terrain.

Un titrage peut nécessiter un temps de 20 minutes. Dans le cas d'une série d'échantillons à traiter sur le terrain, un deuxième manipulateur est nécessaire pour la mesure concomitante des autres paramètres. Une autre solution consiste à effectuer la mesure sur un seul échantillon sur le terrain et à doser toute la série, sur multi-dosimat METROHM par exemple, dès le retour au laboratoire.

Enfin, lorsque le pH est supérieur à 8,2, les carbonates sont présents et deux réactions se produisent:



elles se traduisent par deux points d'inflexion, rendant l'utilisation du diagramme plus ou moins aléatoire, suivant la différence de volume entre ces deux points (HANSSON & JAGNER, 1973). Conseil: pour une titration très précise, il faut éviter le départ de CO_2 gazeux et fermer par conséquent le bécher, avec du parafilm par exemple (DYRSSEN, 1965).

6.3- APPLICATIONS

6.3.1- Relation Alcalinité-pression partielle de CO_2

La pression de CO_2 , peut-être calculée à partir des mesures de température, du pH et de l'alcalinité (BOURRIE, 1976) à con-

dition que ce soit le CO_2 qui contrôle le pH.

Pour les eaux de surface, le milieu est en contact avec une phase gazeuse de réserve infinie (milieu ouvert) donc de $p \text{CO}_2$ constant. Une augmentation de l'alcalinité entraîne une augmentation du pH. Lorsque l'alcalinité est constante, le pH augmente d'une unité (AL-DROUBI, 1976). Dans les eaux bicarbonatées ou carbonatées, le pH augmente donc avec la concentration de l'eau.

6.3.2- Relation Alcalinité-pouvoir tampon

Plus l'alcalinité est élevée, plus la variation du pH est faible pour une quantité donnée x d'acide fort ajouté et plus la solution est tamponnée.

Dans l'intervalle pH 4,35-pH 8,33, le pouvoir tampon (β) est généralement fonction du rapport $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$: β est maximum quand ce rapport est égal à 1 (pH = 6,4) et minimum lorsque ce rapport est d'environ 100 à pH = 8,3 ou de 0,01 à pH = 4,35. Dans cet intervalle, lorsque des eaux sont faiblement tamponnées, en particulier quand la concentration en ions HCO_3^- est inférieure à 50 mg/l (eaux du Sénégal en crue par exemple), les mesures de pH sont difficiles à réaliser sur le terrain (LANGMUIR, 1971).

Le pouvoir tampon d'un système hétérogène est sensiblement plus grand que celui d'une solution homogène. Le système anorthite-kaolinite présente à l'équilibre (pH=8) une résistance 1000 fois plus grande face à des modifications de pH que le système homogène du carbonate (STUMM et STUMM-ZOLLINGER, 1979). Ce dernier (au sens d'espèces carbonatées) est habituellement seul pris en compte car les réactions en solution sont beaucoup plus rapides que les réactions hétérogènes.

7. CONDUCTIVITE ELECTROLYTIQUE

COIN (1943) a montré que conductivité et force ionique sont liés; mesurer la conductivité d'une eau revient à apprécier sa charge ionique.

7.1- LE CONCEPT DE CONDUCTIVITE

7.1.1. Mobilité ionique

Un ion de charge Z, soumis à une force constante EZ, a une vitesse de déplacement qui tend rapidement vers une limite v_0 régie par la loi de STOKES, quand le milieu est assez dilué pour négliger les interactions ioniques:

$$EZ = 6 \pi r \eta v_0$$

avec r : rayon de l'ion en solution

η : coefficient de viscosité de l'eau

d'où

$$v_0 = \frac{Z}{6 \pi r \eta} E = u_0 E$$

la constante de proportionnalité u_0 , qui mesure la vitesse acquise par l'ion, est appelée mobilité ionique, caractéristique pour un solvant (l'eau pour nous) et une température donnés (Tableau VII, extrait de BILLY, 1975).

TABLEAU VII

Mobilités limites des ions en milieu aqueux à 25°C, en (volt.cm².s⁻¹) 10⁻⁵ (BILLY, 1975)

cations	u_0^+	cations	u_0^+	anions	u_0^-	anions	u_0^-
H ₃ O ⁺	363	Mg ²⁺	55	OH ⁻	205	CH ₃ CO ₂ ⁻	42,5
Li ⁺	40	Ca ²⁺	61,5	F ⁻	57,5	HCO ₃ ⁻	46
Na ⁺	52	Ba ²⁺	66	Cl ⁻	79	CO ₃ ²⁻	72
K ⁺	76	Cu ²⁺	56	I ⁻	79,5	SO ₄ ²⁻	83
NH ₄ ⁺	70	Zn ²⁺	55	CN ⁻	59	C ₂ O ₄ ²⁻	25
Ag ⁺	64	Pb ²⁺	75,5	NO ₃ ⁻	74	PO ₄ ³⁻	72

7.1.2- Expression de la conductivité

Les ions d'une espèce donnée qui traversent, par seconde, une surface normale aux lignes de courant sont contenus dans un cylindre de section S et de hauteur égale à leur vitesse commune $v = uE$. Ils sont donc contenus dans un volume SuE et la surface est traversée par $SuEc$ équivalents-gramme transportant une charge i :

$$i = SuEcF$$

avec c : concentration par ml de solution

F : constante de Faraday (96 500 coulombs)

Appliqué à tous les ions de l'électrolyte, on obtient l'intensité du courant I de conduction:

$$I = i_1 + i_2 + \dots = SEF (u_1c_1 + u_2c_2 + \dots)$$

d'où l'expression de la conductivité,

$$= F (u_1c_1 + u_2c_2 + \dots)$$

La contribution de chacun des ions à la conductivité de l'électrolyte est donc proportionnelle à sa mobilité et à sa concentration.

En résumé, tous les ions n'ont pas la même mobilité et mesurer la capacité du courant ou conductance, c'est apprécier la mobilité de l'ensemble des ions présents. La conductance d'une eau dépend non seulement de sa teneur en ions mais de la taille et de la distance des électrodes. Aussi, est-on amené à mesurer la conductivité électrolytique qui est par définition la conductance entre les côtés opposés d'un cube, de $1 \times 1 \times 1$ cm, contenant un électrolyte en solution. Cette définition explique l'abandon des termes conductivité électrique et conductivité spécifique, ce dernier introduisant de plus "l'idée" de "divisé par une masse" (ROYAL SOCIETY, 1975-Quantities, Units and Symbols, 2^{ème} édition, Londres).

La connaissance de ce paramètre permet sur le terrain, de modifier, d'orienter un échantillonnage en cours et de détecter immédiatement des anomalies locales de salinité.

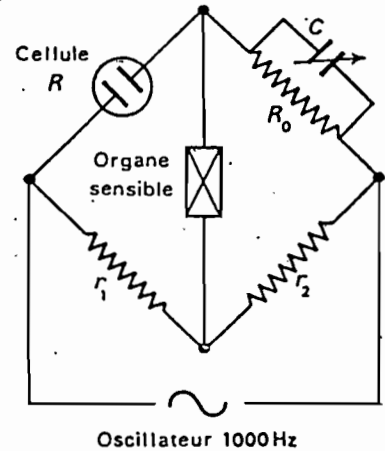
7.2- MANIPULATIONS

7.2.1. Principe de l'appareillage-Relation résistivité-conductivité

La mesure se ramène à celle de la résistance liquide R de

de la cellule électrolytique avec un montage (Fig.7) comprenant un condensateur de capacité variable en parallèle avec R_0 qui permet d'équilibrer les impédances dues aux capacités de la cellule est des fils de raccordement du pont. Le système est alimenté en courant alternatif (pont de KOHLRAUCH).

Fig. 7- Mesure des conductivités
(pont de KOHLRAUCH).



Lorsque le système est équilibré, $R = R_0 \frac{r_1}{r_2}$. La valeur

de la conductivité électrolytique X se déduit de celle de R :

$$X = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{K}{R}$$

L et S sont les caractéristiques géométriques de la cellule. Dans la pratique on mesure la constante de la cellule K .

On a longtemps mesuré la résistivité électrolytique, inverse de la conductivité électrolytique car la résistance découle directement de la loi d'Ohm. La mesure de la conductivité électrolytique est préférable car celle-ci varie dans le même sens que la teneur en sels dissous. Suivant le paramètre retenu, les unités sont les suivantes:

- . Résistance électrolytique (R) en ohms
- . Conductance " " (G) en mhos ou Siemens
- . Résistivité " " (ρ) en ohms.mètre (.m) ou en .cm
- . Conductivité " " (X) en mhos.m⁻¹ (Siemens.m⁻¹)

Pour les eaux, les résultats sont généralement exprimés en millimhos.cm⁻¹ ou en micromhos.cm⁻¹.

7.2.2- Cellule de mesure

Elle est constituée de deux électrodes de platine recouvertes d'une couche de platine (afin d'éviter la polarisation) ayant chacune une surface S et maintenues à une distance l l'une de l'autre. Les deux électrodes sont protégées par une gaine de verre. Cette cellule est, normalement, à conserver dans un peu d'alcool à 95 % (AFNOR, 1979, NF T 90-031) mais de l'eau distillée bouillie peut suffire.

Si la couche de noir de platine est endommagée, il faut de retour au laboratoire replatiner selon le procédé décrit par RODIER (1975).

7.2.3- Etalonnage et contrôle de la constante de cellule

La conductivité électrolytique varie avec la salinité d'une eau mais, même à charge ionique constante, elle varie aussi avec la température (cf. 7.1.1) ce qui explique le choix de KCl comme solution d'étalonnage. En effet sa conductivité électrolytique est connue avec précision à la fois dans un large intervalle de concentration et de température (Tableau VIII).

TABLEAU VIII

Variation de la conductivité électrolytique (mho/cm) en fonction de la température.

T° (C)	N/10	N/50	N/100	N/1000
15	10410	2242	1147	
16	10670	2293	1174	
17	10930	2347	1199	
18	11190	2398	1224	
19	11430	2451	1250	
20	11680	2500	1279	137
21	11960	2551	1305	
22	12220	2604	1331	
23	12470	2659	1359	
24	12730	2710	1387	
25	12970	2769	1412	

Préparation des solutions d'étalonnage (AFNOR, 1979, NF T90 031)

Le KCl est préalablement séché à 105°C. Après dissolution de 7,4558 g ± 0,0005 g dans de l'eau déminéralisée, on complète à un litre à 20°C ± 2°C. La solution obtenue est de 0,1 N/l. Les solutions à 0,01 N et 0,001 N sont préparées par dilution de la solution 0,1 N. Ces solutions de différentes normalités doivent être renouvelées le plus souvent possible.

A chaque cellule de mesure correspond une constante, K, par laquelle il faut multiplier la valeur mesurée pour obtenir la valeur réelle. Cette constante est déterminée par le rapport:

$$\frac{X_{KCl} + X_{H_2O}}{G_{KCl}} \quad (X_{H_2O}, X \text{ de l'eau déminéralisée utilisée pour la préparation})$$

Après un usage fréquent et prolongé ou replatinage, il est recommandé de contrôler cette constante en effectuant le rapport entre la conductance lue et la conductivité électrolytique de la solution de KCl.

Exemple: si dans une solution de KCl N/100 à 25°C, la conductance lue est de 1008 mhos, la constante d'étalonnage est donnée par le rapport $c = \frac{X}{G} = \frac{1412}{1008} = 1,4$. La valeur de la constante varie en fonction de la température ionique. Il y a donc intérêt à tracer la courbe de variation de la constante de cellule en fonction de la conductivité. L'établissement de cette courbe est impératif pour des conductivités supérieures à 1000 $\mu\text{mhos.cm}^{-1}$ et s'effectue à partir d'une solution KCl N/10 et des dilutions successives de cette solution.

7.2.4- Conseils

La température de l'eau analysée doit être connue et maintenue constante à ± 0,2°C pendant la mesure. Celle-ci s'effectue en maintenant la cellule verticalement dans la solution de telle sorte, que des bulles d'air ne puissent pas adhérer à la surface des électrodes.

Suivant les appareils utilisés, deux cas se présentent:

- l'appareil est simple, la gamme de mesure une fois

choisie, la valeur lue en mhos ou en Siemens est la conductance. Si on la multiplie par la valeur de la constante inscrite sur la cellule, on obtient une valeur de la conductivité électrolytique. Cette valeur de conductivité permet de déterminer la valeur la plus juste de la constante de la cellule (cf, courbe de variation décrite plus haut) et par là une valeur de la conductivité électrolytique plus proche de la réalité.

- l'appareil est plus sophistiqué, la conductivité électrolytique à 25°C (ou à 20°C) est lue directement. En plus de la sélection de la gamme de mesure, il faut afficher la température⁽¹⁾ et la valeur de la constante inscrite sur la cellule et donc renoncer à l'exploitation de la courbe de variation de la constante de cellule.

7.3- PROBLEMES DE LA CORRECTION DE TEMPERATURE

Afin de comparer entre elles des valeurs de conductivités électrolytiques, il est nécessaire qu'elles soient fournies à la même température. La température de référence est de 20°C, mais dans les pays tropicaux chauds, on adopte généralement la température de 25°C.

A chaque équipement utilisé correspond un facteur de correction du en grande partie aux variations de la constante de cellule avec la température (ROBINSON et STOKES, 1959). La polarisation des électrodes et l'effet des capacités parasites des cordons et de la cellule interviennent aussi (KREMPP et MILLON, 1975) mais très peu car ils varient en sens inverse. Certains équipements comportent des éléments intégrant ce facteur de correction mais généralement les appareils de terrain ne permettent pas cet affichage de la température à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ avant correction et ajustement à 20° ou 25°C. Aussi, lorsqu'on désire obtenir une valeur précise, les appareils fournissant uniquement une valeur de la conductance laissent la liberté de procéder aux corrections nécessaires suivant le degré de précision désiré. Ces

(1) la conductivité augmentant en moyenne de 2% par degré, une précision de 0,1% est obtenue si l'on connaît la température à $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

corrections décrites ci-dessous sont extraites de l'étude réalisée par WELLS(1978):

Une conductance électrolytique étant créée par le déplacement des ions dans une solution, elle devrait obéir, en dépendant de la température, à la loi d'ARHENIUS⁽¹⁾ utilisée pour expliquer les variations de vitesse d'un grand nombre de processus physico-chimiques:

$$\ln R = \ln A - E/RT$$

avec R la vitesse de transport,

A une constante qui dépend des conditions du milieu (configuration géométrique du cortège ionique, nature de la solution, ...?),

E l'énergie d'activation pour le transport ionique,

R la constante des gaz parfaits,

T la température en degré Kelvin

On peut penser qu'il y a une relation linéaire entre le logarithme népérien de la conductance électrolytique de chaque espèce ionique d'une solution et l'inverse de T :

$$\ln X_T = \ln A + B/T \quad (1)$$

pour un électrolyte donné, A aura la valeur de X_T quand $B/T=0$ et B peut-être déterminé si $T \neq 0$.

A partir de la bonne relation quadratique entre $t^\circ C$ et $1/T$, WELLS(1978) a proposé l'équation suivante:

$$\ln G_t = \alpha + \beta_1 t - \beta_2 t^2 \quad (2)$$

α est une constante dépendant de la nature et de la concentration des éléments en solution alors que β_1 et β_2 sont, en première approximation, des constantes indépendantes.

La conversion conductance-conductivité serait alors définie par la relation:

$$\ln X_t = \ln G_t + (A-\alpha) \quad (3)$$

(1) la loi d'Arrhénius est un cas particulier, une expression empirique de la loi de répartition de la loi de Boltzmann (probabilité de réalisation d'un phénomène aléatoire dépendant de la température).

La figure 8 illustre la relation entre les constantes A et α dans le cas d'une solution de KCl sous la forme:

$$A = a \alpha + b \beta \quad (4)$$

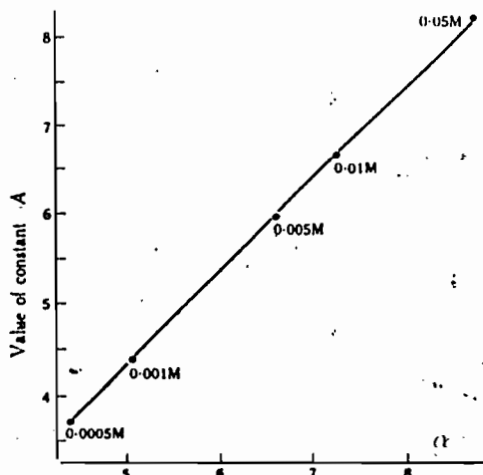


Fig.8- Relation entre la constante A et la constante α dans la relation quadratique de la dépendance de la conductivité électrolytique par rapport à la molalité, dans le cas de solutions de KCl de molalités différentes (WELLS, 1978).

Pour des solutions d'étalonnage de molalité et de composition connues, il est simple de calculer $(A-\alpha)$ car $\alpha = \ln G_t$ et $A = \ln X_t$ à $0^\circ C$ ce qui permet de calculer a et b dans l'équation (4) pour chaque équipement utilisé.

Pour exprimer les valeurs à une température de référence:

-à partir de l'équation (2) on déduit la conductance

$$\ln G_{t \text{ réf.}} = \ln G_t + \beta_1(t_{\text{réf.}} - t) - \beta_2(t_{\text{réf.}}^2 - t^2)$$

-à partir d'une analyse polynomiale (WELLS, 1978) on obtient la conductivité électrolytique

$$\ln X_{t \text{ réf.}} = a + b \ln G_t - b (\beta_1 t - \beta_2 t^2) + (\beta_1 t_{\text{réf.}} - \beta_2 t_{\text{réf.}}^2)$$

Avec l'utilisation d'une solution de KCl, on peut retenir comme valeurs moyennes 0,0283 pour β_1 et 0,000172 pour β_2 .

Un dernier cas d'équipement est celui où la valeur lue est la conductivité (intégration de la constante de cellule par l'appareil) à la température de l'échantillon.

7.4- RELATION CONDUCTIVITE ELECTROLYTIQUE-TENEUR EN IONS

Les sels en solution ont une conductivité électrolytique qui varie en fonction de la concentration, passant par un maximum avant de diminuer dans le cas des solutions très concentrées car les interactions ioniques ne sont plus négligeables par rapport à la mobilité ionique (cf. 7.1.1). Pour obtenir une fonction linéaire de cette conductivité en fonction de la concentration, on introduit la notion de conductivité équivalente, ou quotient de la conductivité par le nombre d'équivalents dissous dans un millilitre (cm^3):

$$\text{Nombre d'équivalents/cm}^3 = \frac{\text{nb de moles de l'ion} \times \text{sa charge}}{\text{nb de cm}^3 \text{ de solution}}$$

La part de la conductivité d'une solution qui revient à tel ou tel ion (Tableau IX) est appelée conductivité ionique équivalente (rappel: la contribution de chacun des ions à la conductivité de la solution est proportionnelle à sa mobilité et à sa concentration)

On peut utiliser les coefficients suivants (RICHARD et VAN CU, 1961):

Conductivité à 20°C (micromhos)	coefficient A
inférieure à 50	1,365
de 50 à 166	0,948
de 166 à 333	0,770
de 333 à 833	0,716
de 833 à 10 000	0,759
supérieure à 10 000	0,850

Mais dans la pratique, il est préférable d'établir l'équation de corrélation entre conductivité électrolytique et teneur en ions à partir des nombreuses mesures et analyses d'eaux de la zone de travail. Si la gamme des conductivités rencontrées est très large, il est souhaitable d'établir trois équations correspondant aux trois cellules ci-dessous:

- une cellule à fil d'or pour les solutions très diluées,

- une cellule de constante égale à 25 pour les solutions très concentrées (PAYCHENG, 1980) préférable à la mesure par dilution,

- une cellule de constante courante.

TABLEAU IX

Conductivités ioniques équivalentes, à 25° C, pour une concentration de 1 équivalent par litre.

cations	χ° (mho.cm ² /eq.)	cations	χ°
<u>Inorganiques:</u>			
Ag ⁺	61,9	La ⁺⁺⁺	69,6
Ba ⁺⁺	63,64	Li ⁺	38,69
Be ⁺⁺	45	Mg ⁺⁺	53,06
Ca ⁺⁺	59,50	NH ₄ ⁺	73,5
Ce ⁺⁺⁺	69,9	Na ⁺	50,11
Co ⁺⁺	53	Pb ⁺⁺	69,46
Co(NH ₃) ₆ ⁺⁺⁺	102,3	Rb ⁺	77,8
Cs ⁺	77,3	Sr ⁺	59,46
Cu ⁺⁺	53,6	Tl ⁺⁺	74,7
H ⁺	349,82	UO ₂ ⁺⁺	51
K ⁺	73,52	Zn ⁺⁺	52,8
<u>Organiques</u>			
CH ₃ NH ₃ ⁺	57,9	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32,7
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51,5	(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	23,4
(CH ₃) ₃ NH ⁺	47,0	(n-C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	19,5
(CH ₃) ₄ N ⁺	44,9	(n-C ₅ H ₁₁) ₄ N ⁺	17,5
(C ₂ H ₅)(CH ₃) ₃ N ⁺	40,8	(i-C ₅ H ₁₁) ₄ N ⁺	17,9
(C ₄ H ₉)(CH ₃) ₃ N ⁺	33,6	(C ₁₈ H ₃₇)(CH ₃) ₃ N ⁺	19,9

Un tableau plus important figure dans l'étude de FRANKENTHAL, 1963 " Handbook of analytical chemistry" parue aux éditions L.Meites, McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York.

TABLEAU IX (suite)

Conductivités ioniques équivalentes, à 25° C, pour
une concentration de 1 équivalent par litre.

anions	χ° (mho.cm ² /ég.)	anions	χ°
<u>Inorganiques</u>			
$B(C_6H_5)_4^-$	18,0	$Fe(CN)_6^{4-}$	110,5
Br^-	78,14	I^-	76,8
BrO_3^-	55,8	IO_3^-	40,5
HCO_3^-	44,5	IO_4^-	54,5
CO_3^{--}	69,3	NO_3^-	71,42
Cl^-	76,35	OH^-	198,6
ClO_3^-	64,6	$H_2PO_2^-$	46
ClO_4^-	67,3	$H_2PO_4^-$	33
$Co(CN)_6^{--}$	98,9	$P_2O_7^{--}$	95,9
F^-	55,4	ReO_4^-	55,0
$Fe(CN)_6^{--}$	101	SO_4^{--}	80,0
<u>Organiques</u>			
Acétate ⁻	40,9	Malonate ⁻⁻	63,5
Chloro-Acétate ⁻	39,7	Oxalate ⁻⁻	74,2
Benzoate ⁻	32,4	Hydrogène Oxa-	
n-Butyrate ⁻	32,6	late($HC_2O_4^-$)	40,2
(Citrate, di-		Picrate ⁻	30,4
hydrogène) ⁻	30	Propionate ⁻	35,8
Formate ⁻	54,6	Succinate ⁻⁻	58,8
Lactate ⁻	38,8		

8.- ORDRE DE MESURE DES DIFFERENTS PARAMETRES

1) La température doit être mesurée pendant ou immédiatement après le prélèvement et ceci pour deux raisons; sa variation rapide au contact de l'atmosphère et la nécessité de la connaître pour effectuer les autres mesures.

2) Pour être réellement significative, la mesure de la teneur en oxygène dissous devrait être réalisée à la profondeur du prélèvement. Si ce n'est pas possible, la mesure doit intervenir juste après celle de la température. La procédure est la même si à la place de la teneur en oxygène dissous, on mesure le Eh.

3) Le dispositif pour le dosage de l'alcalinité selon la méthode de GRAN étant prêt, la solution ayant été filtrée, on procède à la mesure du pH puis au dosage de l'alcalinité.

4) enfin la conductivité électrolytique est mesurée après contrôle de la température.

Remarques:

a) on propose de ne doser l'alcalinité qu'après la mesure du Eh ou de l'oxygène dissous car d'une part le dégazage de CO_2 est assez lent (si on ne secoue pas le flacon) et il faut d'autre part prévoir le temps de filtration d'une aliquote de l'échantillon.

b) afin de pallier des variations trop rapides de la température, il est pratique de placer solutions étalons et aliquotes servant à la mesure dans un bain rempli de la solution étudiée.

c) certains paramètres devant être mesurés, en toute rigueur, en l'absence d'air, il serait nécessaire de procéder aux mesures sous courant d'azote(?). En l'absence d'azote, remplir les flacons de mesure par débordement (3 à 4 fois le volume du flacon utilisé).

Rappel: Il est toujours préférable de laver électrodes et cellules avec la solution à analyser qu'avec de l'eau distillée dont il est bon de rappeler que le pH à 25° C est de 5,65.

ANNEXES

Mesure de la teneur en oxygène dissous: correction de pression ou d'altitude (note 2831-76, 38, de l'ISO, Organisation Internationale de Normalisation).

Si la pression atmosphérique P est différente de 101,3 kilopascals, la solubilité C'_s est obtenue à partir de sa valeur C_s à 101,3 kPa par la formule:

$$C'_s = C_s \frac{P - p}{101,3 - p}$$

où p est la pression, en kilopascals, de vapeurs d'eau en contact avec l'air et à la température considérée.

La pression atmosphérique moyenne en fonction de l'altitude peut-être calculée à partir de l'équation de Schassmann:

$$\log P_h = \log 101,3 - \frac{h}{18\,400}$$

où h est l'altitude, exprimée en mètres, et P_h la pression atmosphérique moyenne, en kilopascals, à l'altitude h donnée ci-dessous:

Altitude en m.	P_h en KPa
0	101,3
100	100,1
200	98,8
300	97,8
400	96,4
500	95,2
600	94,0
700	92,9
800	91,7
900	90,5
1000	89,4

L'annexe B ci-après fournit les valeurs de C'_s de 0,5 en 0,5 kPa entre 89,5 et 105 kPa et pour des températures comprises entre 12° et 40° C.

ANNEXE B

Valeurs de C'_s de 97,5 et 101 kPa

kPa \ °C	97.5	98	98.5	99	99.5	100	100.5	101
12	10.35	10.40	10.45	10.51	10.56	10.62	10.67	10.72
13	10.12	10.17	10.22	10.27	10.33	10.38	10.43	10.49
14	9.90	9.95	10.00	10.05	10.10	10.15	10.21	10.26
15	9.68	9.74	9.79	9.84	9.89	9.94	9.99	10.04
16	9.48	9.53	9.58	9.63	9.68	9.73	9.78	9.83
17	9.29	9.33	9.38	9.43	9.48	9.53	9.58	9.62
18	9.10	9.14	9.19	9.24	9.29	9.33	9.38	9.43
19	8.91	8.98	9.01	9.05	9.10	9.15	9.19	9.24
20	8.74	8.78	8.83	8.88	8.92	8.97	9.01	9.06
21	8.57	8.61	8.66	8.70	8.75	8.79	8.84	8.88
22	8.41	8.45	8.49	8.59	8.58	8.63	8.67	8.71
23	8.25	8.29	8.33	8.38	8.42	8.46	8.51	8.55
24	8.09	8.13	8.18	8.22	8.26	8.31	8.35	8.39
25	7.94	7.99	8.03	8.07	8.11	8.15	8.19	8.24
26	7.80	7.84	7.88	7.92	7.98	8.00	8.05	8.09
27	7.66	7.70	7.74	7.78	7.82	7.86	7.90	7.94
28	7.52	7.56	7.60	7.64	7.68	7.72	7.78	7.80
29	7.39	7.43	7.47	7.51	7.55	7.59	7.62	7.66
30	7.26	7.30	7.34	7.38	7.42	7.45	7.49	7.53
31	7.14	7.17	7.21	7.25	7.29	7.33	7.36	7.40
32	7.01	7.05	7.09	7.13	7.16	7.20	7.24	7.28
33	6.90	6.93	6.97	7.01	7.05	7.08	7.12	7.16
34	6.78	6.82	6.86	6.89	6.93	6.97	7.00	7.04
35	6.67	6.71	6.75	6.78	6.82	6.85	6.89	6.92
36	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71	6.74	6.78	6.82
37	6.47	6.50	6.53	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71
38	6.37	6.40	6.44	6.47	6.50	6.54	6.57	6.61
39	6.27	6.31	6.34	6.37	6.41	6.44	6.48	6.51
40	6.18	6.22	6.25	6.28	6.32	6.35	6.39	6.42

ANNEXE B (suite)

Valeurs de C'_s de 101,5 à 105 kPa

kPa °C	101,5	102	102,5	103	103,5	104	104,5	105
12	10.78	10.83	10.88	10.94	10.99	11.05	11.10	11.15
13	10.54	10.59	10.64	10.70	10.75	10.80	10.85	10.91
14	10.31	10.38	10.41	10.45	10.51	10.57	10.62	10.67
15	10.09	10.14	10.19	10.24	10.29	10.34	10.39	10.44
16	9.88	9.93	9.98	10.02	10.07	10.12	10.17	10.22
17	9.67	9.72	9.77	9.82	9.87	9.91	9.96	10.01
18	9.48	9.52	9.57	9.62	9.67	9.71	9.76	9.81
19	9.29	9.33	9.36	9.43	9.47	9.52	9.57	9.61
20	9.10	9.15	9.20	9.24	9.29	9.33	9.38	9.42
21	8.93	8.97	9.02	9.06	9.11	9.15	9.20	9.24
22	8.76	8.80	8.85	8.89	8.93	8.98	9.02	9.07
23	8.59	8.64	8.68	8.72	8.77	8.81	8.85	8.90
24	8.43	8.48	8.52	8.56	8.60	8.65	8.69	8.73
25	8.28	8.32	8.39	8.40	8.45	8.49	8.53	8.57
26	8.13	8.17	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37	8.42
27	7.98	8.02	8.06	8.10	8.14	8.19	8.22	8.27
28	7.84	7.88	7.92	7.96	8.00	8.04	8.08	8.12
29	7.70	7.74	7.78	7.82	7.86	7.90	7.94	7.98
30	7.57	7.61	7.65	7.69	7.72	7.76	7.80	7.84
31	7.44	7.48	7.52	7.55	7.59	7.63	7.67	7.71
32	7.31	7.35	7.39	7.43	7.46	7.50	7.54	7.58
33	7.19	7.23	7.27	7.30	7.34	7.38	7.41	7.45
34	7.07	7.11	7.15	7.18	7.22	7.26	7.29	7.33
35	6.96	7.00	7.03	7.07	7.10	7.14	7.18	7.21
36	6.85	6.89	6.92	6.96	6.99	7.03	7.08	7.10
37	6.74	6.78	6.81	6.85	6.88	6.92	6.95	6.99
38	6.64	6.68	6.71	6.75	6.78	6.82	6.85	6.88
39	6.55	6.58	6.61	6.65	6.68	6.72	6.75	6.78
40	6.45	6.49	6.52	6.55	6.59	6.62	6.66	6.69

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1979).-Eaux-Méthodes d'essais,342p.
- AL-DROUBI A. (1976).-Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation-Modèle thermodynamique de simulation-Application aux sols salés du Tchad.Sciences Géol., Mém. n°46,177p.
- BACK W. and BARNES I. (1961).-Equipment for field measurement of electrochemical potentials.U.S.Geol.Surv.P.P. 424-2, C 366-C 368.
- BATES R.G. (1973).-Determination of pH:Theory and practise. Wiley Ed.
- BERG A. (1962).-Exposé des méthodes d'analyse chimique et physico-chimique des eaux humiques.Mem. Ist.Ital.Idrobiol.,15 pp.183-206.
- BILLY M. (1975).-Introduction à la chimie analytique.Ed.Dunod, 189 p.
- BOURRIE G. (1976).-Relations entre le pH,l'alcalinité,le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. Sciences du Sol,Bull. de l'A.F.E.S.,3,pp. 141-159.
- CHARLOT G.,BADOZ-LAMBLING J. and TREMILLON B.(1962).-Electrochemical reactions. Elsevier Ed.,376 p.
- COIN L. (1943).-Force ionique et conductibilité des eaux naturelles.Bull.Soc.Chim.Fr.,Mém.5^esr.,10,3/4,pp.132-135.
- CORRIEU G.,TOUZEL J.P. et JACQUEMONT J. (1977).-Comparaison de sondes de mesures de la concentration en oxygène dissous. Rapp.Techn.,I.N.R.A.,Lille,12p.
- DUSSART B. (1966).-Limnologie-Létude des eaux continentales. Ed.Gauthier-Villars,Paris,677p.
- DYRSSEN D. (1965).-A Gran titration of sea water on board Saggitta.Acta Chem.Scand.,19,5,1265.
- GARRELS R.M. and CHRIST C.L. (1965).-Solutions,Minerals and Equilibria.Harper and Row Ed.,New-York,450p.
- GRAN G. (1952).-Determination of the equivalence point in potentiometric titrations.Part II.Int.Cong.Anal.Chem.,Analyst,77,pp.661-671.
- HAMMER U.T. and HAYNES R.C. (1978).-The salines lakes of Saskatchewan.II:Locale,Hydrography and other physical aspects. Inst.Revue Ges.Hydrobiol.,63,2,pp.179-203.

- HANSSON I. and JAGNER D. (1973).-Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations-Applications to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water.Anal.Chim. Acta,65,363-373.
- KREMPP G. et MILLON D. (1975).-Méthodes d'analyses chimiques des roches et des eaux naturelles. Notes Techn.Institut de Géologie,Strasbourg,5,38p.
- LANGELLIER W.S. (1936).-The analytical control of anticorrosion water-treatment.J.Amer.Wat.Works Assoc.,28,10,pp. 1500-1521.
- LANGMUIR D. (1971).-Eh-pH determinations.In Proceedings in Sedimentary Petrology,Carver R.E. Ed.,26,pp.597-635.
- MASSARD P.,STEINBERG M. et TREUIL M. (1978).-Géochimie-Principes et méthodes.I.Approche thermodynamique.Ed. Doin, 275p.
- NORDSTROM D.K. (1977).- Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution.Geochim.Cosmochim.Acta,41,12,1835-1842.
- PAYCHENG C.(1980).-Methodes d'analyses utilisées au laboratoire commun de Dakar.Rapp.Centre ORSTOM Hann-Dakar,Sénégal,104p.
- PYTKOWICZ R.M.,KESTER D.R. and BURGNER B.C.(1967).-Reproducibility of pH measurements in sea water.Jour.Oceanogr. and Limnol.,11,417-419.
- RICHARD C. and VAN CU N. (1961).-Relation entre la résistivité d'une eau et son taux de minéralisation.L'Eau,48,pp. 22-24.
- ROBINSON R.A. and STOKES R.H. (1959).-Electrolyte solutions-The measurement and interpretation of conductance,chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes.2nd Ed.,Butterworth Scientific Publications,Londres.
- RODIER J. (1975).-L'analyse physique et physico-chimique de l'eau. Ed. Dunod,412p.
- SATO M. (1960).-Oxidation of sulfide ore bodies,1-Geochemical environments in terms of Eh and pH.Econ.Geol.,55,5,pp. 928-961.

- STUMM W. et STUMM-ZOLLINGER E. (1979).-Processus chimiques dans les eaux naturelles. Techn. et Scienc. Municipales, 5, pp. 291-303.
- WALKER K.F., WILLIAMS W.D. and HAMMER U.T. (1970).-The Miller method for oxygen determination applied to saline lakes. Limnol. Oceanogr., 15, 814-815.
- WELLS C.B. (1978).-Electrolytic conductivity of soil solution and waters: Conversions from conductance measurements at fields temperatures. CSIRO Australian Div. Soils Techn. Pap., 37, 1-17.
- WESTCOTT C.C. (1977).-pH measurement technique. Beckman Techn. Inf., Irvine Calif. U.S.A., 1085-Ec-77-2T, 6p.
- ZOBELL C.E. (1946).- Studies on redox potential of marine sediments. Bull. Am. Ass. Petrol. Geologists, 30, 477-509.