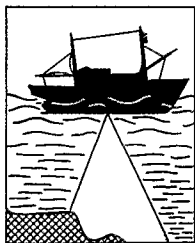


P. RUAL  
B. VOITURIEZ

**MODIFICATION ET AUTOMATISATION  
DE LA MÉTHODE DE WINKLER  
POUR LE DOSAGE EN MER  
DE L'OXYGÈNE DISSOUS**



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER



**INITIATIONS - DOCUMENTATIONS TECHNIQUES**

**N° 10**

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

**PARIS**

**1969**

# MODIFICATION ET AUTOMATISATION DE LA MÉTHODE DE WINKLER POUR LE DOSAGE EN MER DE L'OXYGÈNE DISSOUS

par

P. RUAL\* et B. VOITURIEZ\*

Est présenté ici un ensemble de dosage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium, utilisé en mer pour le titrage de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler. Cet appareil est construit autour d'un élément de titrateur potentiométrique Beckman, et d'une burette électrique à piston Metrohm. D'autre part, des modifications ont été apportées à la méthode de Winkler pour améliorer la précision des résultats. Elles portent principalement sur des changements de concentration des réactifs et sur le mode d'échantillonnage afin d'éviter une volatilisation de l'iode ou, au contraire, une oxydation de l'iodure en iode. Les mesures effectuées au cours d'une croisière d'un mois mettent en évidence l'amélioration obtenue.

*An automatic apparatus for iodine titration is presented there. It is used on board a ship for the titration by the Winkler method of the dissolved oxygen in sea water. This apparatus is built mainly with the control unit of a potentiometric Beckman titrator and a Metrohm piston burette. On the other hand, some modifications have been done to increase the precision of the results. The concentration of the reagents and the sampling have been modified to avoid the iodine volatilization or the oxydation of the iodide into iodine. The measures made during a month cruise show the obtained improvement.*

---

Un millier d'analyses d'oxygène au cours de chaque croisière et huit croisières prévues pour l'année 1967, nous ont amenés à rechercher une méthode de dosage facilement utilisable par des opérateurs non avertis et de résistance à la mer variable, tout en conservant et, si possible, en améliorant la précision des mesures.

L'iode libéré par la méthode de Winkler, est titré potentiométriquement par du thio-sulfate de sodium, à l'aide d'un titrateur automatique Beckman. Ce dernier, conçu pour des

---

\*Océanographes physiiciens au Centre ORSTOM de Nouméa.

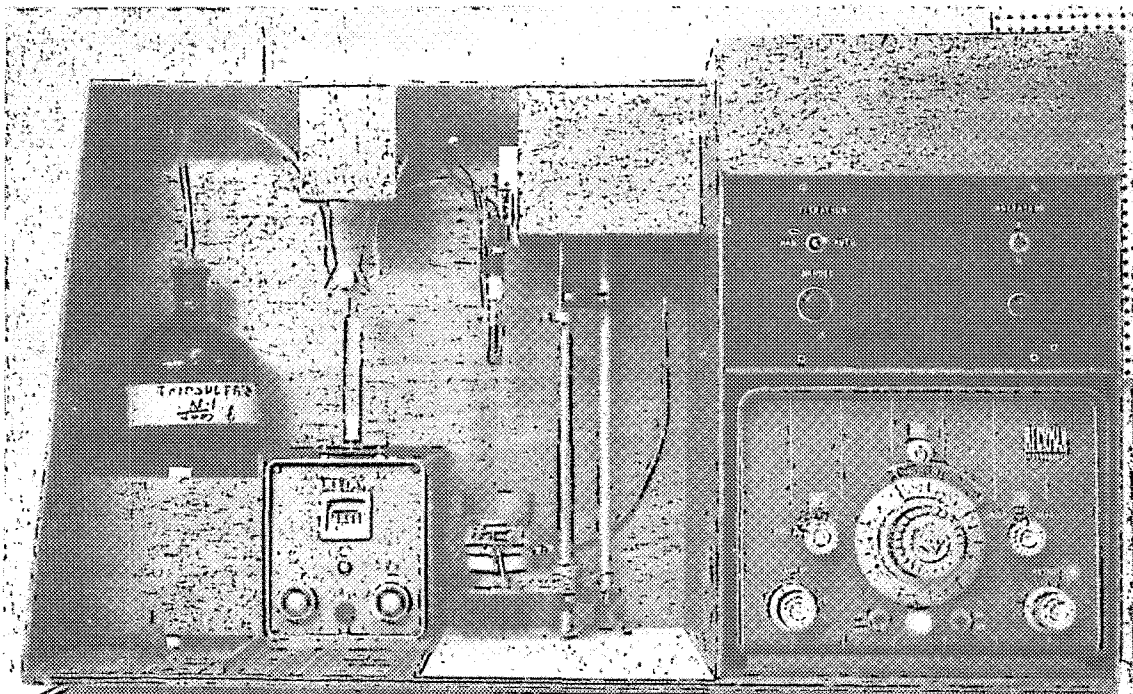


Fig. 1 — Ensemble de titrage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium :

- . en bas à droite : unité de contrôle ;
- . en haut à droite : boîte de commande et d'alimentation ;
- . au centre : unité de mesure ;
- . à gauche : burette à piston et réserve de thiosulfate de sodium.

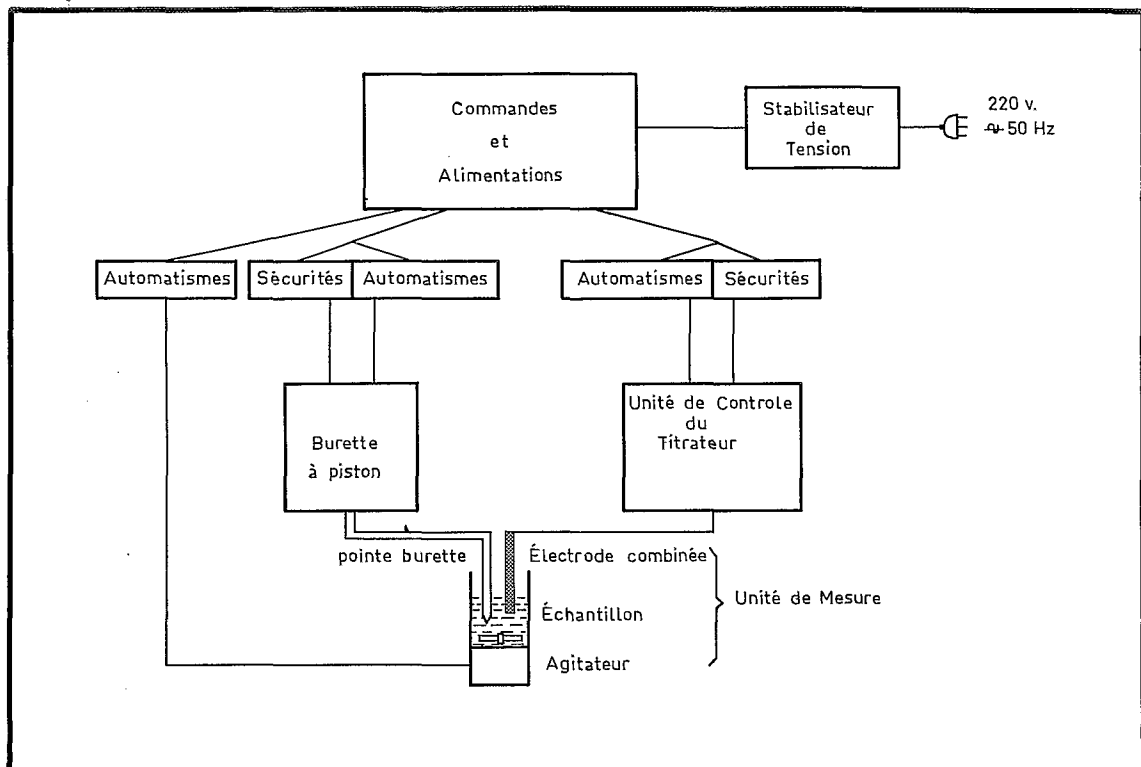


Fig. 2 — Schéma de principe de l'ensemble de titrage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium

titrages divers dans un laboratoire stable, est d'une manipulation délicate en mer. A partir de cet appareil, et afin de réduire l'importance du facteur humain sur les analyses, un ensemble de dosage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium a été réalisé.

De plus, nous inspirant des suggestions de CARRITT et CARPENTER (1966) d'une part, de GREEN (1965) d'autre part, nous avons modifié les concentrations des réactifs et le mode d'échantillonnage pour limiter les possibilités d'erreurs. Enfin, l'exécution pratique de la méthode a été conçue de manière à réduire l'effort d'attention demandé à l'opérateur.

## I - Ensemble de titrage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium (fig. 1)

Bâti autour d'un titrateur automatique Beckman, cet ensemble, destiné au travail en mer, rend le titrage simple et sûr.

Il se compose des éléments suivants (fig.2) :

- . unité de contrôle modifiée du titrateur automatique Beckman (modèle K) ;
- . burette électrique Metrohm à piston (Dosimat E 412) modifiée ;
- . unité de mesure ;
- . boîte de commande et d'alimentation ;
- . sécurités et automatismes.

### Titrateur automatique Beckman (unité de contrôle) (fig.3)

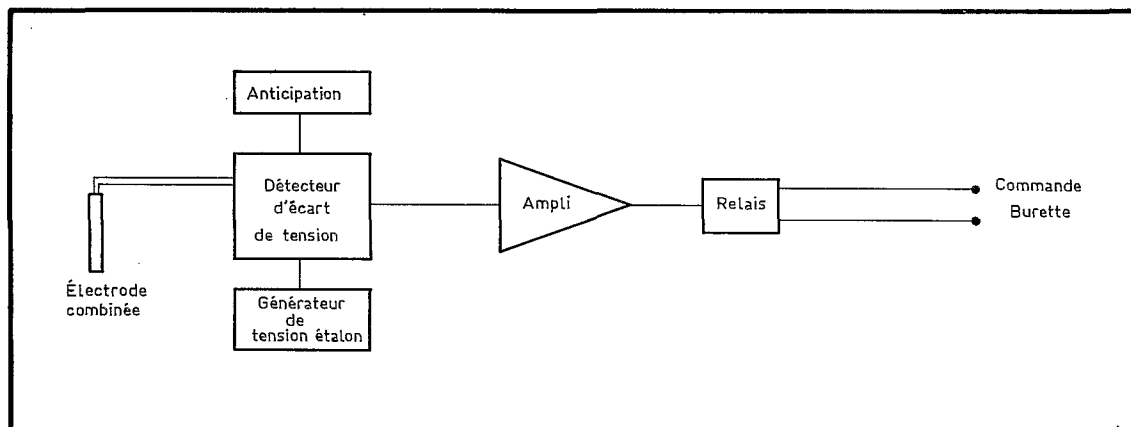


Fig.3 — Schéma de principe de l'unité de contrôle du titrateur automatique Beckman (modèle K).

Le titrateur mesure le potentiel d'oxydo-réduction de la solution à titrer et s'arrête automatiquement quand le potentiel mesuré atteint un potentiel affiché. Ce dernier, prédéterminé par un étalonnage, est le potentiel du point d'équivalence de la réduction de l'iode par le thiosulfate de sodium.

Dans l'appareil standard, la différence entre les potentiels mesurés et affichés commande l'électro-vanne d'une burette à gravité. En mer, le réglage de cette électro-vanne étant extrêmement délicat, la burette à gravité a été remplacée par une burette électrique à piston dont le moteur est commandé par cette différence de potentiel.

Pour éviter le dépassement par inertie du point d'équivalence, l'appareil s'arrête temporairement à un potentiel supérieur au potentiel de ce point, et il s'en approche par à-coups en délivrant des quantités de thiosulfate de sodium de plus en plus faibles. Le contrôle du nombre de coups (contrôle d'anticipation) n'était pas assez précis et les vibrations du navire le modifiaient constamment ; utilisant l'appareil pour la seule réaction iode-thiosulfate de sodium et donc n'ayant besoin que d'une gamme très restreinte du contrôle d'anticipation, nous en avons étalé l'échelle dans sa portion utile.

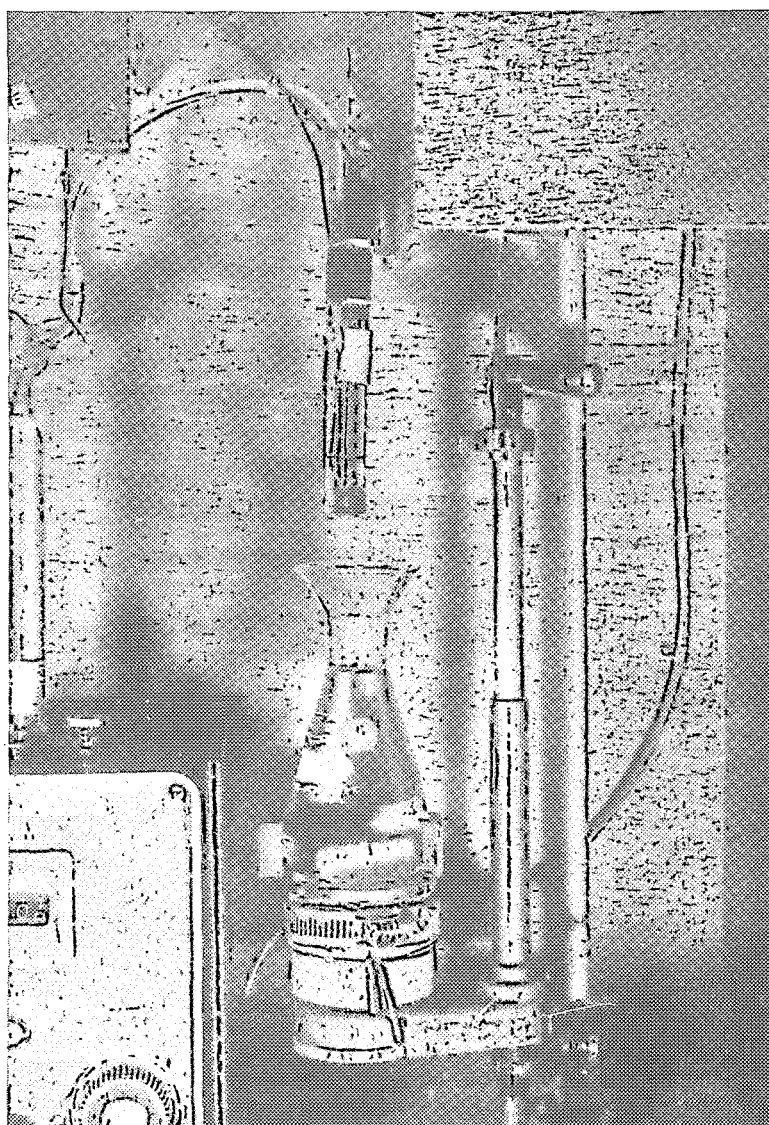
### Burette électrique à piston

Cette burette est munie d'une commande à distance par bouton poussoir. Elle a été asservie au titrateur en utilisant l'ancien relais de commande de l'électro-vanne de la burette à gravité. Elle est à zéro automatique et possède un affichage numérique du volume débité (4 chiffres). Elle délivre le thiosulfate de sodium, dont la concentration (N/75) a été calculée de façon à ce que, dans les cas les plus défavorables, le volume à débiter soit inférieur à sa capacité (10 ml).

### Unité de mesure (fig.4)

Fig.4 — Unité de mesure de l'ensemble de titrage automatique

- à droite : élément porte-échantillon Beckman avec sa butée supérieure réglable ;
- au centre : sur le plateau porte-échantillon, l'agitateur magnétique et l'erlenmeyer retenu par une attache plastique ;  
· en haut : l'ensemble immergé comprenant l'électrode combinée, la pointe capillaire de la burette et le fil de masse (ce dernier invisible sur la photo) ;
- à gauche : la burette à piston.



Elle se compose du porte-échantillon de l'unité de mesure Beckman, d'un agitateur magnétique et d'un ensemble immergé comprenant l'électrode combinée, la pointe de la burette et un fil de masse.

Un petit agitateur magnétique à démarrage automatique est fixé sur le porte-échantillon. L'échantillon lui-même est maintenu en place par une attache en plastique souple ; d'une position basse, où l'on peut l'enlever et le remettre, l'échantillon est amené en position haute, position de mesure où sont immergés l'électrode, la pointe de la burette et le fil de masse. Une butée réglable fixe cette position haute. La montée en butée du porte-échantillon met en marche l'agitateur et démarre le titrage.

L'électrode combinée est formée d'une électrode de référence Ag-AgCl saturée et d'une électrode de mesure en platine.

### Boite de commande et d'alimentation (fig.5)

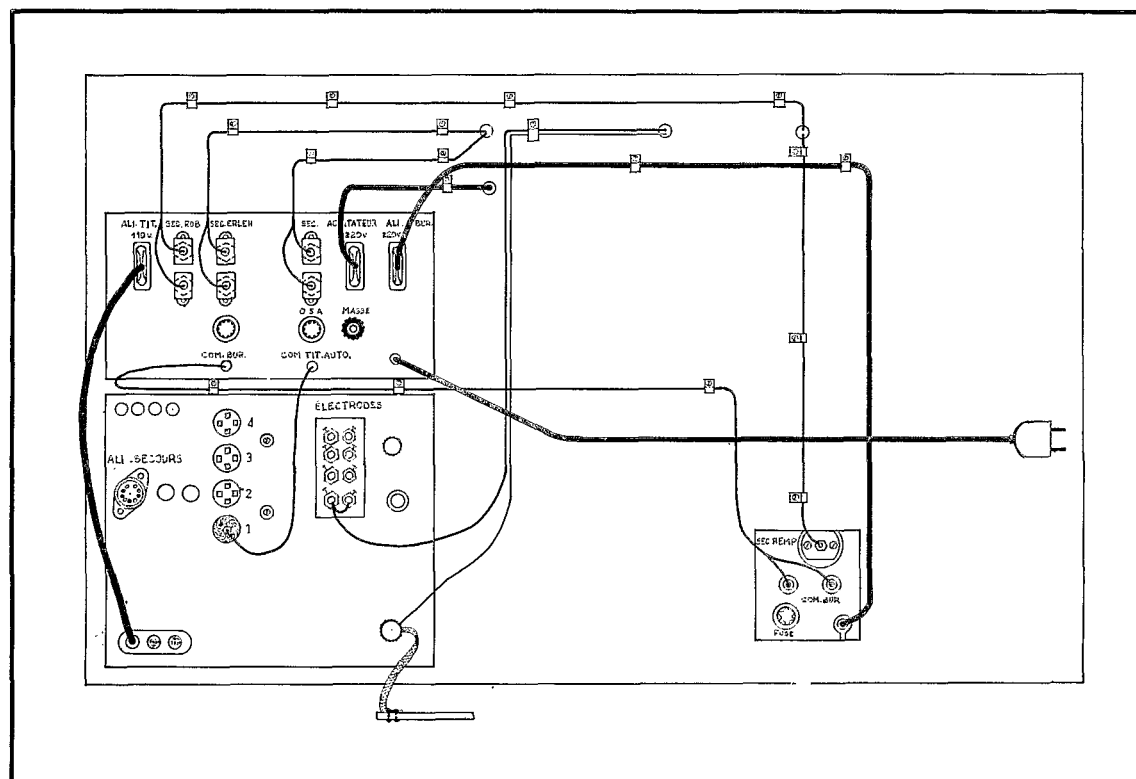


Fig.5 — Vue arrière de l'ensemble de titrage automatique

- en bas à droite : branchements de la burette
  - SEC. REEMP. : sécurité de remplissage
  - COM. BUR. : commande de la burette
- à gauche : branchements du titrateur
  - ALI. SECOURS : alimentation de secours
  - 1 - 2 - 3 - 4 : commande automatique du dosage
- en haut à gauche : branchements de la boîte de commande et d'alimentation
  - ALI. TIT. 110 V : alimentation normale du titrateur
  - SEC. ROB. : sécurité de titrage (robinet-burette)
  - SEC. ERLN : automatisme de titrage (porte-échantillon)
- AGITATEUR SEC : automatisme de démarrage de l'agitateur
  - 220 V : alimentation de l'agitateur
- ALI. BUR. 220 V : alimentation de la burette à piston
- COM. BUR : commande de la burette à piston
- COM. TIT. AUTO. : commande du dosage par le titrateur automatique.

Cette boîte contient tous les circuits nécessaires aux liaisons entre les différents éléments et à leurs alimentations :

- . circuit de l'agitateur
- . circuit d'alimentation normale du titrateur
- . circuit d'alimentation de secours du titrateur
- . circuit d'alimentation de la burette
- . circuit de commande de la burette manuellement ou par le titrateur

Le tout est alimenté en 220 V à travers un régulateur de tension car le titrateur Beckman est assez sensible aux grosses variations de tension qui peuvent exister à bord d'un navire.

Le circuit d'alimentation de secours est prévu pour remédier aux défaillances, déjà observées deux fois, du transformateur d'entrée du titrateur.

### Sécurités et automatismes

*Sécurités* : Elles sont destinées à empêcher toute fausse manœuvre de la part d'un analyste non expérimenté.

La première se trouve sur le titrateur lui-même : si le sélecteur de mesure n'est pas sur la bonne position, la burette ne délivre pas de thiosulfate de sodium. Les deux autres sont actionnées par le robinet de la burette. En position "remplissage", le circuit de titrage est coupé ; on évite ainsi un faux dosage - la burette se vidant dans la réserve de thiosulfate - au cours duquel l'échantillon subit une perte d'iode par agitation inutile. En position "titrage" par contre, c'est le circuit de remplissage qui est hors-service évitant une fausse manœuvre beaucoup plus grave, l'aspiration de la solution iodée dans la burette.

*Automatismes* : Ils sont destinés à permettre le titrage sans intervention humaine dès que l'échantillon est en place :

- . automatisme de démarrage de l'agitateur
- . automatisme de démarrage du titrage
- . automatisme de fin de titrage

Le démarrage de l'agitateur et du titrage s'effectue par l'intermédiaire de deux contacteurs actionnés par la montée en butée du plateau porte-échantillon. Le titrage est arrêté par un relais, commandé par un circuit électronique sensible à la différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel affiché.

### Conclusion

Après un an d'utilisation intensive, cet ensemble fonctionne toujours de façon satisfaisante et son emploi est beaucoup plus agréable que celui du dispositif ancien. (On trouvera en annexes II et III le détail des caractéristiques et les précisions techniques de construction).

## II - MODIFICATIONS APPORTÉES A LA MÉTHODE DE WINKLER

Les sources d'erreurs de la méthode de Winkler ont été passées en revue par CARRITT et CARPENTER (1966) et par GREEN (1965).

Les résultats de ces travaux ont inspiré les modifications introduites pour tenter d'améliorer la précision de nos analyses.



Les principales sources d'erreurs sont : le soutirage au cours duquel on ne peut éviter un contact entre l'échantillon et l'air, la volatilisation de l'iode durant le pipetage nécessaire pour transférer un volume connu de la solution à doser dans le récipient d'analyse et l'oxydation par l'air, en milieu acide, de l'iodure en iode. Il faut noter également la présence possible de substances oxydo-réductrices, dans l'échantillon ou les réactifs, pouvant produire ou consommer de l'iode, ce qui se traduit par un excès ou un défaut de thiosulfate versé.

Leur élimination ou tout au moins la réduction de leur importance entraîne une modification de l'échantillonnage, de la concentration des réactifs et éventuellement l'introduction d'un témoin des réactifs.

### L'échantillonnage

Le pipetage, et de façon générale tout transvasement d'iode, entraîne une perte d'iode ; il est donc préférable, pour recueillir les échantillons à analyser, d'utiliser des erlenmeyers à bouchons rodés dans lesquels l'analyse sera faite, tout transfert étant ainsi évité. Le volume nécessaire au thiosulfate et à l'électrode est libéré à l'aide d'un plongeur en teflon qui a été tourné aux dimensions du col normalisé des erlens. Ces derniers, à bouchons pleins, ont une capacité de 125 ml (fig.6). Le volume sur lequel est faite la mesure est déterminé par pesées.

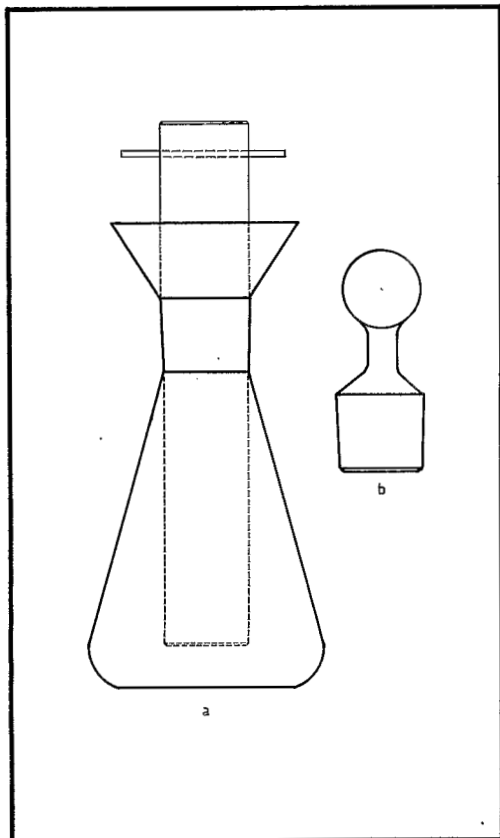


Fig.6 — Erlenmeyer utilisé pour recueillir les échantillons  
a. erlenmeyer avec son plongeur en teflon  
b. bouchon plein normalisé de l'erlenmeyer

Pour ne pas introduire une nouvelle source d'erreurs, il importe de savoir avec quelle précision doit être connu ce volume. Le volume de thiosulfate versé est proportionnel au volume de l'échantillon. Soit  $V'_0$  le volume de l'échantillon et  $V$  le volume de thiosulfate versé :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dV'_0}{V'_0} \quad \text{et} \quad dV'_0 = \frac{V'_0}{V} dV$$

$dV = 0,01$  ml,  $V'_0$  est en moyenne de 120 ml et, dans le cas le plus défavorable,  $V = 10$  ml, donc :

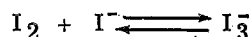
$$dV'_0 = \frac{120}{10} \times 0,01 = 0,12 \text{ ml}$$

Cette précision est facilement atteinte.

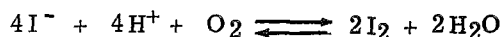
Ces flacons présentent un deuxième avantage signalé par CARRITT et CARPENTER à savoir que lorsque les analyses sont faites en double, l'opérateur n'a pas la tentation de trouver deux fois le même chiffre, tous les volumes sur lesquels sont faites les mesures étant différents.

### Les réactifs

Leur concentration est telle qu'on ajoute 1 ml de chacun d'eux aux échantillons ; de plus elle doit limiter la volatilisation de l'iode en facilitant la formation des ions  $I_3^-$  et entraver l'oxydation de l'iodure favorisée par un milieu acide. En effet, l'iode réagit avec l'ion  $I^-$  suivant l'équation :



et l'oxygène de l'air peut oxyder l'iodure suivant la réaction :



La formation des ions  $I_3^-$  est aidée par la présence d'un excès d'iodure d'où l'intérêt d'une solution d'iodure de potassium très concentrée : 500 g/l. Le pH, lorsqu'il est trop bas, tend à favoriser l'oxydation de l'iodure par l'air. Il semble (CARRITT et CARPENTER, 1966, GREEN, 1965) qu'il doive être entre 2 et 2,5, ce qui conduit à adopter une solution de potasse 6 N soit 336 g/l et une solution d'acide sulfurique 8 N, soit 225 ml d'acide sulfurique concentré par litre. La solution de chlorure de manganèse contient 500 grammes de chlorure de manganèse  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  par litre.

### Le témoin des réactifs

Sa valeur est déterminée en même temps qu'on étalonne à chaque station la solution de thiosulfate N/75 par une solution N/100 d'iodate de potassium.

A un échantillon d'eau de mer on ajoute les réactifs habituels dans l'ordre inverse puis 5 ml d'iodate de potassium ; l'iode libéré est dosé ; on a alors versé le volume  $V_1$  de thiosulfate. On ajoute de nouveau à la même solution 5 ml d'iodate ; l'iode libéré est dosé à nouveau ; soit A le volume de thiosulfate versé. Le volume  $V_1 - A$  représente alors le témoin des réactifs que nous appellerons B. Le titre du thiosulfate N est tel que :  $N \times A = \frac{5}{100}$ . Le volume B est alors à déduire des analyses effectuées. Il peut être positif ou négatif. Dans toutes nos mesures il fut toujours faible, de l'ordre de 1 à 2 centièmes de ml et nous n'en avons pas tenu compte.

### Mode opératoire

Finalement, la méthode se présente ainsi :

- . *traitement des échantillons* : l'emploi de nouveaux récipients n'appelle pas de remarques particulières en ce qui concerne le soutirage. L'addition des réactifs est faite de façon simple et précise à l'aide de burettes Metrohm à piston.
- . *le dosage* : après avoir chassé à l'aide du plongeur en teflon un certain volume d'iode, l'opérateur met un barreau magnétique dans l'erlen qu'il pose sur le porte-échantillon. Le titrage et l'agitation démarrent automatiquement lorsque ce porte-échantillon est en position haute. La lecture du volume de thiosulfate délivré est faite au centième de millilitre.

- . *étalonnage* : il est effectué en même temps qu'on détermine le témoin des réactifs,
- . *résultat* : la teneur en oxygène d'un échantillon s'exprime de la façon suivante :

$$O_2 \text{ ml/l} = 5598 \frac{V-B}{A} V_{I0_3} \times N_{I0_3} \times \frac{1}{V'_0} \frac{V_0}{V_0-R}$$

avec :

- V : volume de thiosulfate versé dans l'échantillon
- A : volume de thiosulfate versé à l'étalonnage
- $V_{I0_3}$  : volume d'iodate utilisé pour l'étalonnage (ici 5 ml)
- $N_{I0_3}$  : titre de l'iodate (N/100)
- B : valeur du témoin des réactifs
- R : volume de réactif ajouté avant la libération de l'iode (2 ml)
- $V_0$  : volume total de l'échantillon prélevé
- $V'_0$  : volume sur lequel est effectué le dosage (après introduction du plongeur)

5598 : 1/2 volume occupé par 1 atg d'oxygène en ml.

Dans cette formule, V, A, B, sont mesurés.

$V_{I0_3}$ ,  $N_{I0_3}$ , R,  $V'_0$  sont connus. Le terme  $\frac{V_0}{V_0-R}$  est un terme correctif tenant compte de la dilution due aux réactifs où  $V_0$  représente le volume moyen de l'échantillon prélevé, dans notre cas  $V_0 = 125 \text{ ml}$ .

### III - RÉSULTATS

Avant d'adopter ces modifications, des expériences furent faites en laboratoire pour vérifier que la technique du plongeur n'apportait pas plus d'erreurs qu'elle ne prétendait en effacer. Comme il est difficile au laboratoire d'obtenir des échantillons ayant la même teneur d'oxygène, toutes les expériences ont été faites sur des solutions d'iode préparées avec de l'iodate de potassium N/100 comme pour l'étalonnage du thiosulfate N/75. Une série d'expériences fut faite sans utiliser de plongeur, c'est-à-dire en remplissant incomplètement l'erlen, de manière à laisser le volume nécessaire à l'électrode et au thiosulfate. Une deuxième série fut effectuée en utilisant deux fois le plongeur ; une première fois pour libérer un certain volume dans un erlen rempli d'eau de mer où les réactifs ont été ajoutés dans l'ordre inverse et une deuxième fois pour revenir au volume de mesure après avoir libéré de l'iode avec 10 ml d'iodate de potassium.

Dans ces deux séries, l'écart-type, exprimé en ml/l d'oxygène fut identique et égal à 0,0045, soit pour des mesures en double une précision de  $\pm 0,007 \text{ ml/l}$ . Ces résultats garantissent le bien-fondé de l'utilisation du plongeur. Les résultats de la croisière "CYCLONE 6" du N.O. CORIOLIS permettent de vérifier que l'emploi systématique de cette méthode améliore la précision.

Cette croisière eut lieu en août-septembre 1967 et comporta 522 couples de mesures d'oxygène, soit 1044 mesures dont 16 furent aberrantes du fait d'erreurs de manipulation ou dans l'addition des réactifs. La distribution des écarts entre la première mesure et la deuxième est schématisée figure 7, compte non tenu des 16 mesures aberrantes. La variance calculée de ces écarts est  $S^2 = 9,5$  et la moyenne est nulle. Admettant que la distribution des écarts est normale, ce que semble suggérer la figure 7, on peut assigner comme intervalle de confiance à ces écarts, au niveau de probabilité 95% :

$$\pm 1,96 \times S = \pm 0,06 \text{ ml/l}$$

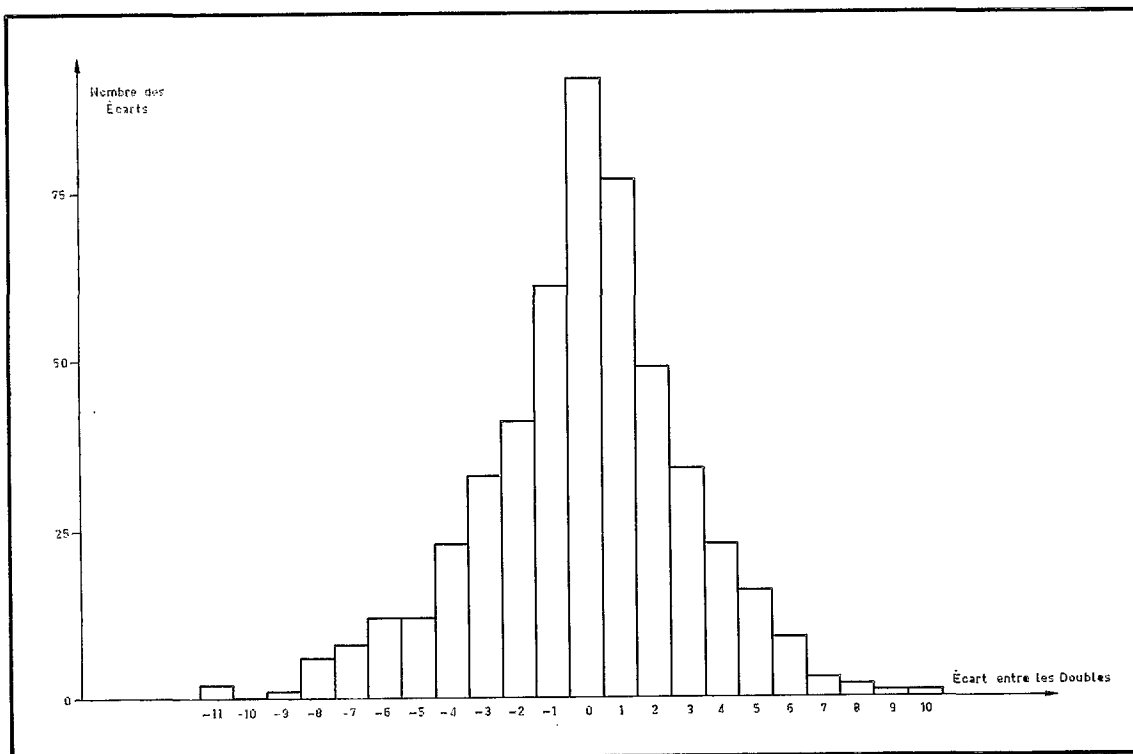


Fig.7 — Distribution des écarts entre les mesures d'oxygène dissous faites en double au cours de la croisière "CYCLONE 6" du N.O. CORIOLIS.

Cet intervalle traduit la précision ou mieux la répétabilité des résultats. Elle n'est pas éloignée de la valeur  $\pm 0,05$  ml/l estimée par CARRITT et CARPENTER quand il s'agit de la répétition d'étalonnage où les difficultés du soutirage sont éliminées. L'amélioration ainsi obtenue est sensible puisqu'au cours des croisières précédentes cet intervalle se situait entre 0,08 et 0,12 ml/l.

*A*  
*N*  
*N*  
*E*  
*X*  
*E*  
*S*

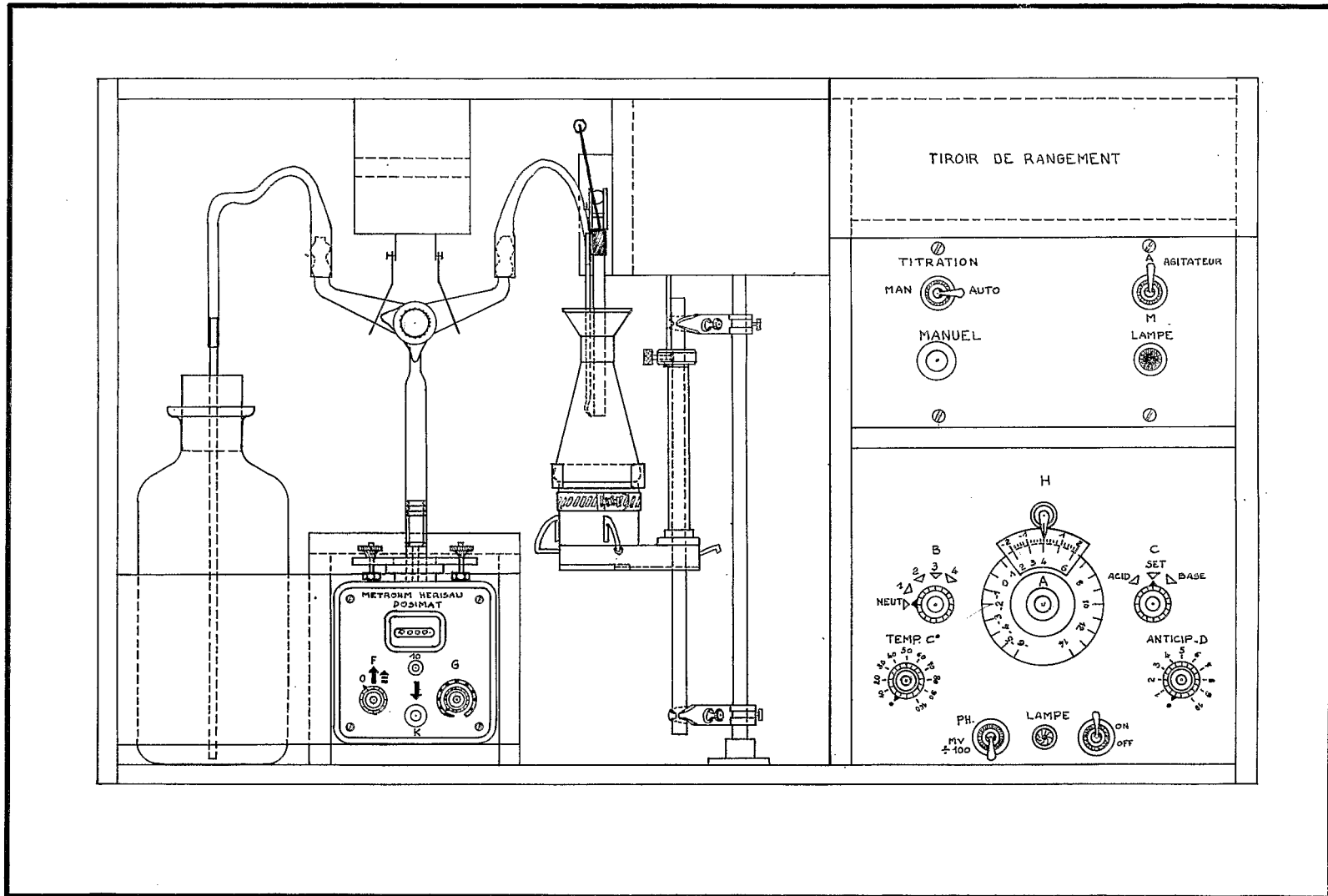


Fig.8 — Ensemble de titrage automatique de l'iode par le thiosulfate de sodium

Unité de contrôle :

- . Bouton A : mesure ou affichage du potentiel
- . " B : sélecteur d'électrodes.
- . " C : sélecteur de type de dosage
- . " D : contrôle d'anticipation

Burette à piston :

- . Bouton F : mise sous tension
- . " G : réglage du débit
- . " K : remplissage

Boite de commande :

- Titration MAN : sélecteur de commande automatique ou manuelle
- AUTO
- MANUEL : bouton poussoir de commande manuelle.

# ANNEXE I

## REMARQUES SUR LE FONCTIONNEMENT DE L'ENSEMBLE DE TITRAGE AUTOMATIQUE

---

### 1 - Description des boutons de commande (fig. 8)

#### Boite de commande

- . Interrupteur "Titration" : la burette peut être commandée automatiquement par le titrateur ou manuellement à l'aide du bouton poussoir manuel ;
- . Interrupteur "Agitateur" : il commande l'arrêt et la marche de l'agitation.

#### Titrateur

- . Bouton A : il entraîne un volant gradué en millivolts qui permet de mesurer ou d'afficher un potentiel, le repère étant le zéro d'un cadran mobile que l'on recale en fonction du zéro réel de l'appareil ;
- . Bouton B : il branche les électrodes au titrateur, quatre voies sont possibles, une seule est utilisée. La position "Neut" déconnecte l'électrode du titrateur et court-circuite l'entrée de l'appareil ;
- . Bouton C : il permet de passer du titrage automatique ("Base") ou ("Acid") à la mesure du potentiel de la solution ("Set"). Dans le cas du dosage de l'iode par le thiosulfate où le potentiel décroît en cours de mesure, c'est la position "Acid" qui est utilisée.
- . Bouton D : il contrôle l'anticipation qui évite le dépassement par inertie du point d'équivalence. Grâce à ce réglage, le titrage s'arrête à un potentiel supérieur au potentiel d'équivalence ; il reprend ensuite par impulsions successives, délivrant des quantités de plus en plus faibles de thiosulfate. Plus le nombre d'impulsions est grand et plus les dernières injections de thiosulfate sont faibles et donc plus précis est le titrage. Le nombre de ces impulsions doit être de 15 au minimum et mieux vaut ne pas dépasser 25 pour ne pas perdre de temps.
- . L'inverseur pH-M<sub>v</sub>:100 commande le fonctionnement de l'appareil en pH-mètre ou millivoltmètre ;
- . Le titrateur reste toujours allumé au cours d'une croisière afin de conserver une certaine stabilité de fonctionnement

#### Burette

- . Bouton F : sert à mettre en route la burette ;
- . Bouton G : règle le débit de la burette. La plus grande précision est atteinte avec le débit minimum ;

- . Bouton poussoir K : commande le remplissage de la burette ;
- . Le robinet supérieur de la burette est à deux voies : à gauche remplissage et à droite titrage, et ceci sans risque d'erreur grâce aux deux sécurités commandées par les pointes du robinet.

## 2 - Réglage du zéro

Une fois l'électrode déconnectée (bouton B sur "Neut") et l'appareil en position mesure (bouton C sur "Set"), le déclic d'un relais définit la position du bouton A qui correspond au zéro réel de l'appareil.

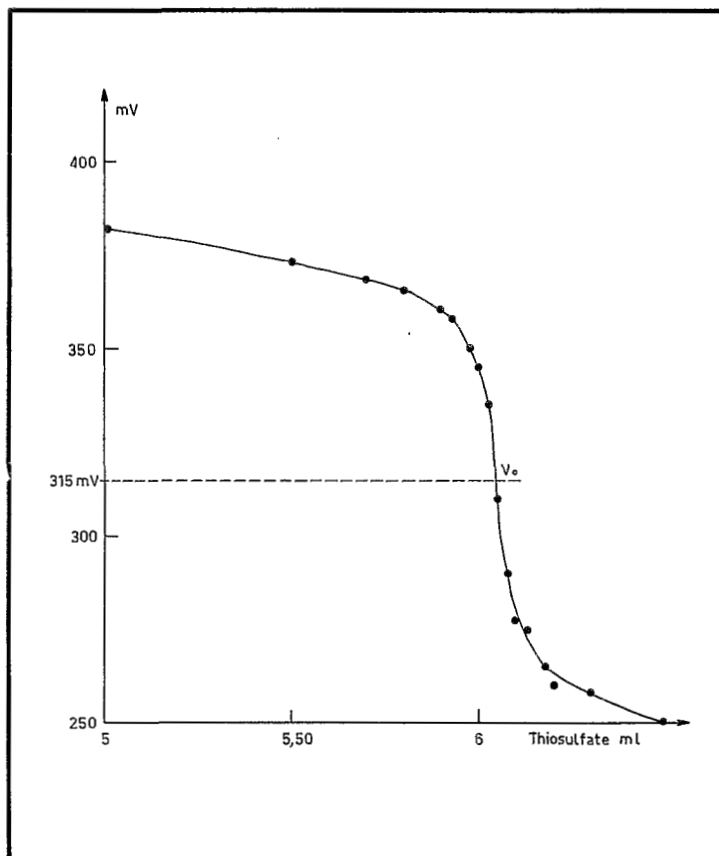
On vérifie le réglage du zéro au début de chaque série de mesures.

## 3 - Détermination du potentiel du point d'équivalence

La courbe de variation du potentiel d'une solution iode/iodure en fonction du volume de thiosulfate versé présente un point d'inflexion à tangente proche de la verticale. C'est le potentiel de ce point qui est le potentiel de la fin de la réaction.

Il est déterminé au départ de chaque croisière en dosant une solution d'iode obtenue exactement de la même manière que dans le cas d'un étalonnage de la solution de thiosulfate, la burette étant commandée manuellement et le titrateur utilisé comme mesureur de potentiel. Après chaque injection nouvelle de thiosulfate on mesure le potentiel de la solution. Sur la courbe de variation du potentiel en fonction du volume de thiosulfate versé, le potentiel  $V_0$  est aisément déterminé (fig. 9).

Fig. 9 - Variation du potentiel d'une solution iode/iodure en fonction du volume de thiosulfate de sodium versé.





## 4 - Dosage de routine

Le dosage proprement dit commence une fois l'iode libéré par acidification des échantillons. La position des boutons est la suivante :

- . TITRATION : automatique
- . AGITATEUR : en marche
- . A : le potentiel du point d'équivalence est affiché face au zéro du cadran. Le réglage du zéro a été fait au préalable ;
- . B : en position 1 : l'électrode est ainsi branchée au titrateur ;
- . C : sur "Acid" ;
- . D : doit être choisi tel que l'anticipation soit entre 15 et 25 coups ;
- . F : flèche pleine (burette allumée) ;
- . G : complètement à gauche : vitesse de la burette minimum.

La manipulation se limite alors à la mise en place de l'erlen et au choix de la position du robinet à double voie de la burette.

## 5 - Difficultés

Les possibilités d'erreurs de manoeuvre sont faibles et les réglages en cours de mesure restreints. Il faut, néanmoins, garantir l'électrode d'une souillure par introduction d'iode dans la solution de chlorure de potassium et éviter soigneusement la présence de bulles d'air dans le circuit de distribution du thiosulfate.

La difficulté principale réside dans le réglage de l'anticipation. Le potentiel de la solution est celui du système iode/iodure. Il dépend donc des concentrations relatives de l'iode et de l'ion  $I^-$ . Il en est de même de la variation de ce potentiel quand on ajoute du thiosulfate. Or, c'est à cette variation qu'est liée l'anticipation. On peut donc s'attendre à devoir la modifier lorsque d'un échantillon à l'autre le rapport des concentrations iode/iodure varie de façon importante, c'est-à-dire lorsque la teneur en oxygène varie beaucoup, ou encore quand les volumes des erlens sont très différents puisque l'on ajoute toujours la même quantité de potasse iodurée.

Pour limiter ces difficultés, les erlens sont groupés en séries de volume voisin, et l'on évite de trop diminuer l'anticipation quitte à prolonger la durée du dosage.

Néanmoins, quelles que soient les précautions prises, il arrive que les variations du courant du bord entraînent des perturbations temporaires et imprévisibles de l'anticipation.

C'est sans doute cela surtout qui, maintenant, limite la précision des mesures.

# ANNEXE II

## CARACTÉRISTIQUES DE L'ENSEMBLE DE TITRAGE AUTOMATIQUE

---

Titrateur automatique : Beckman, modèle K (unité de contrôle seulement).

- . commande possible de 4 unités de mesures
- . mesure des potentiels redox ou des pH
- . en pH mètre, compensation de température
- . titrage de solutions acides ou basiques et oxydo-réductrices
- . possibilités d'alimentation de secours.

Burette électrique à piston : Metrohm - "Dosimat" E 412

- . volume utile de 10 cm<sup>3</sup>
- . commande à distance
- . remplissage par bouton poussoir
- . zéro automatique
- . indication numérique du volume (4 chiffres)

Unité de mesure

- . agitateur magnétique Houlier et Cie type N/NC 220 V
- . élément porte-échantillon de l'unité de mesure Beckman (modèle K)
- . ensemble immergé dans l'échantillon :
  - électrode combinée Beckman n° 39 186 :
    - électrode de référence Ag-AgCl solution de remplissage Beckman 4 787 saturée en KCl et AgCl
    - électrode de mesure en platine
  - pointe capillaire de la burette
  - fil de masse.

Boîte de commande et d'alimentation

- . puissance totale consommée : 300 VA
- . tension d'alimentation : 220 V
- . fusible 2 A
- . 2 sorties : 220 V
- . 1 sortie : 110 V
- . commande de l'agitateur
- . commande manuelle ou automatique de la burette
- . prise de terre.

Automatisme et sécurités

- . par micro-contacteurs (220 V - 15 A).

## ANNEXE III

### PRÉCISIONS TECHNIQUES SUR L'ENSEMBLE DE TITRAGE AUTOMATIQUE

---

#### Titrateur automatique (fig.10, fig.11)

. le voyant lumineux qui, dans l'appareil standard, marque les arrêts temporaires dus au circuit d'anticipation, ne sert plus maintenant qu'à indiquer que l'appareil est sous tension. Le simple bruit du relais se fermant permet très facilement de compter ces arrêts et de régler le potentiel d'anticipation.

. circuit de commande de la burette : l'électrovanne de la burette à gravité était commandée par un relais incorporé au titrateur. Cette partie du circuit a été modifiée de façon à utiliser ce relais comme interrupteur automatique pour la commande à distance de la burette "Dosimat".

Ces modifications de circuit n'ont aucunement affecté les fonctions des divers boutons du titrateur.

. étalement de l'anticipation : l'échelle totale du contrôle d'anticipation était couverte en 300° environ par un potentiomètre de 5 M $\Omega$ . Sa place utile a été étalée dans un rapport 10 en le remplaçant par un potentiomètre de 500 k $\Omega$  encadré de résistances fixes de 3,9 M $\Omega$  d'une part et de 470 k $\Omega$  d'autre part.

. prise extérieure pour un transformateur de remplacement : pour pallier en mer une défaillance possible du transformateur d'alimentation du titrateur, nous avons sorti à l'arrière de l'appareil une prise à neuf broches. Il suffira d'y brancher l'alimentation de secours prévue dans la boîte de commande et de sectionner toutes les connections de l'ancien transformateur.

#### Burette électrique à piston (fig.12)

Pour installer une sécurité, nous avons interrompu son circuit de remplissage et mis une prise extérieure. Cette prise est à court-circuit : si on débranche la sécurité, elle rétablit le circuit dans son état primitif, permettant à la burette d'être utilisée d'une façon autonome.

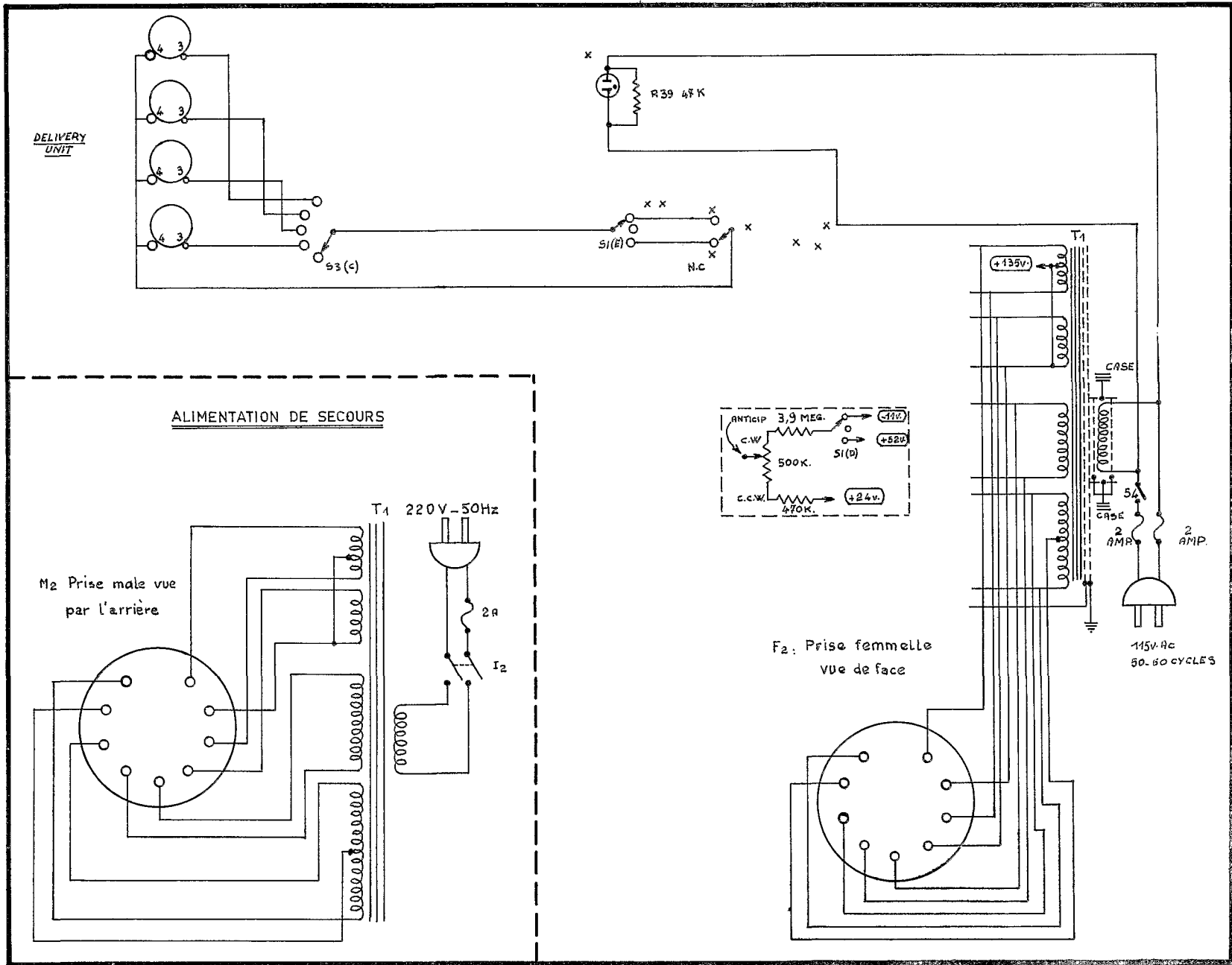


Fig. 10 — Schéma initial de la partie modifiée de l'unité de contrôle du titrateur automatique Beckman (modèle K) (reproduction du schéma de la notice d'emploi Beckman n° 239 B)

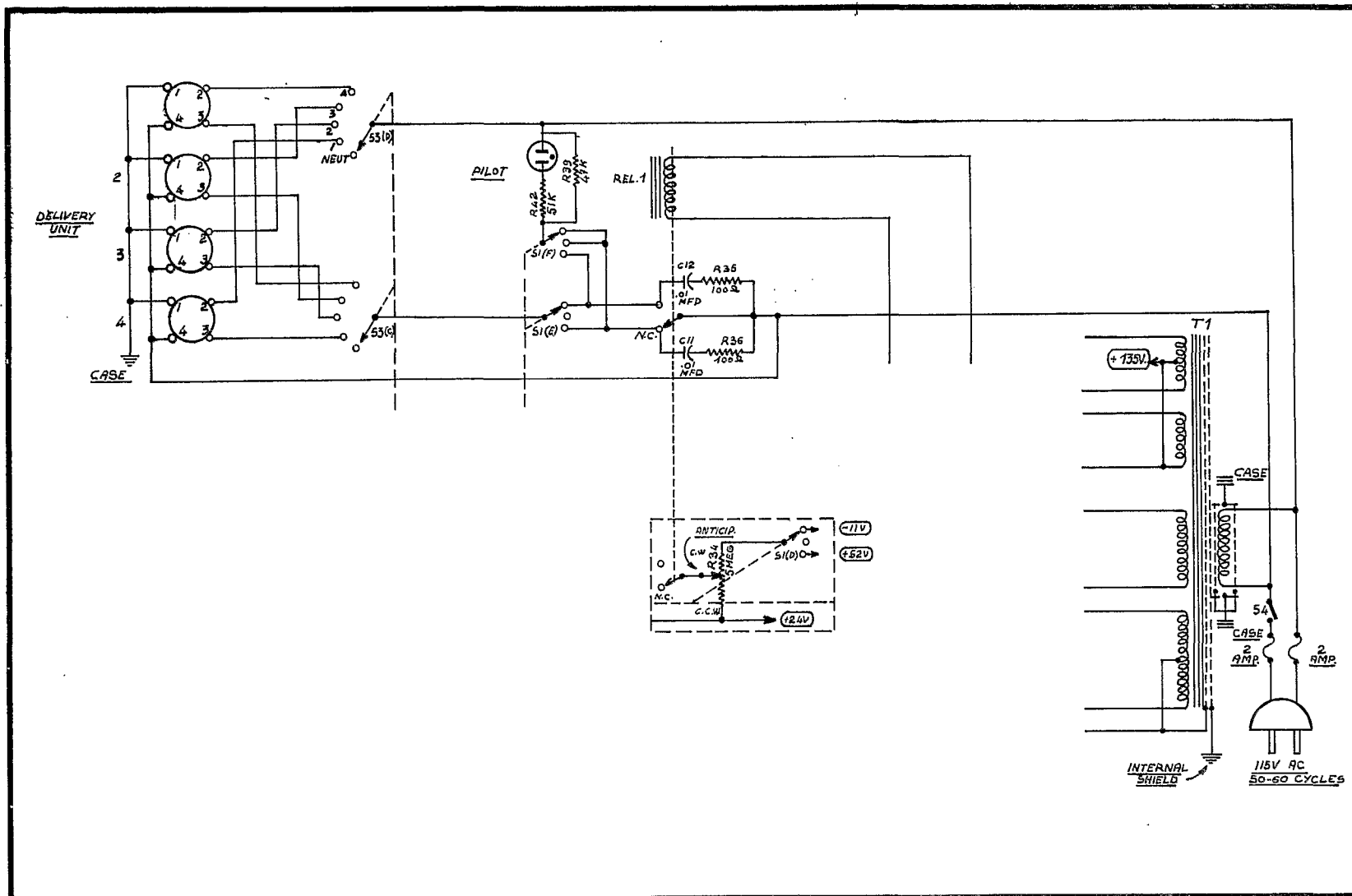


Fig. 11 — Schéma des modifications apportées à l'unité de contrôle Beckman, y compris le schéma complet de l'alimentation de secours (schéma à superposer à celui de la figure 10).

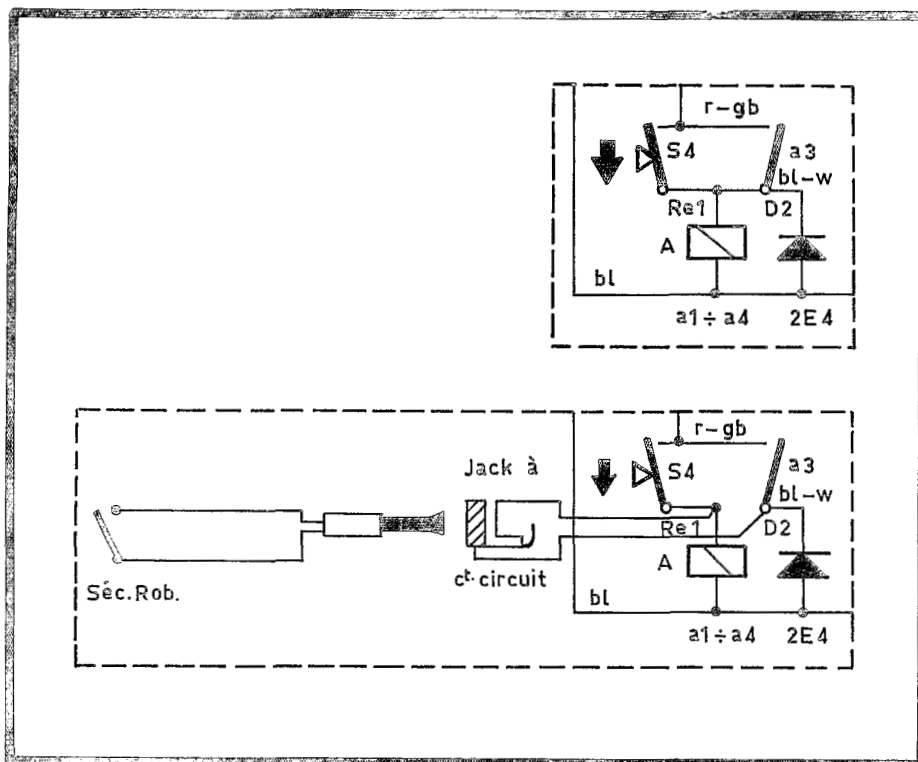


Fig. 12 — Modification de la burette à piston  
 haut : schéma initial d'une partie du circuit de remplissage ;  
 bas : schéma modifié avec sortie d'une prise à court-circuit pour  
 la sécurité de remplissage  
 (reproduction d'une partie du schéma SC4-415/5 ÷ de la notice d'emploi  
 de la burette Dosimat E 412 type 01)

\*  
 \* \*

### Unité de mesure (fig.13)

Un petit agitateur magnétique à vitesse constante est fixé sur le porte-échantillon, l'échantillon lui-même étant maintenu sur l'agitateur par une attache en plastique souple.

Avec des erlenmeyers à col étroit, l'électrode, le fil de masse et la pointe de la burette sont groupés (fig. 14). Cette dernière est orientée de façon à éloigner le jet de thiosulfate de l'électrode de mesure.

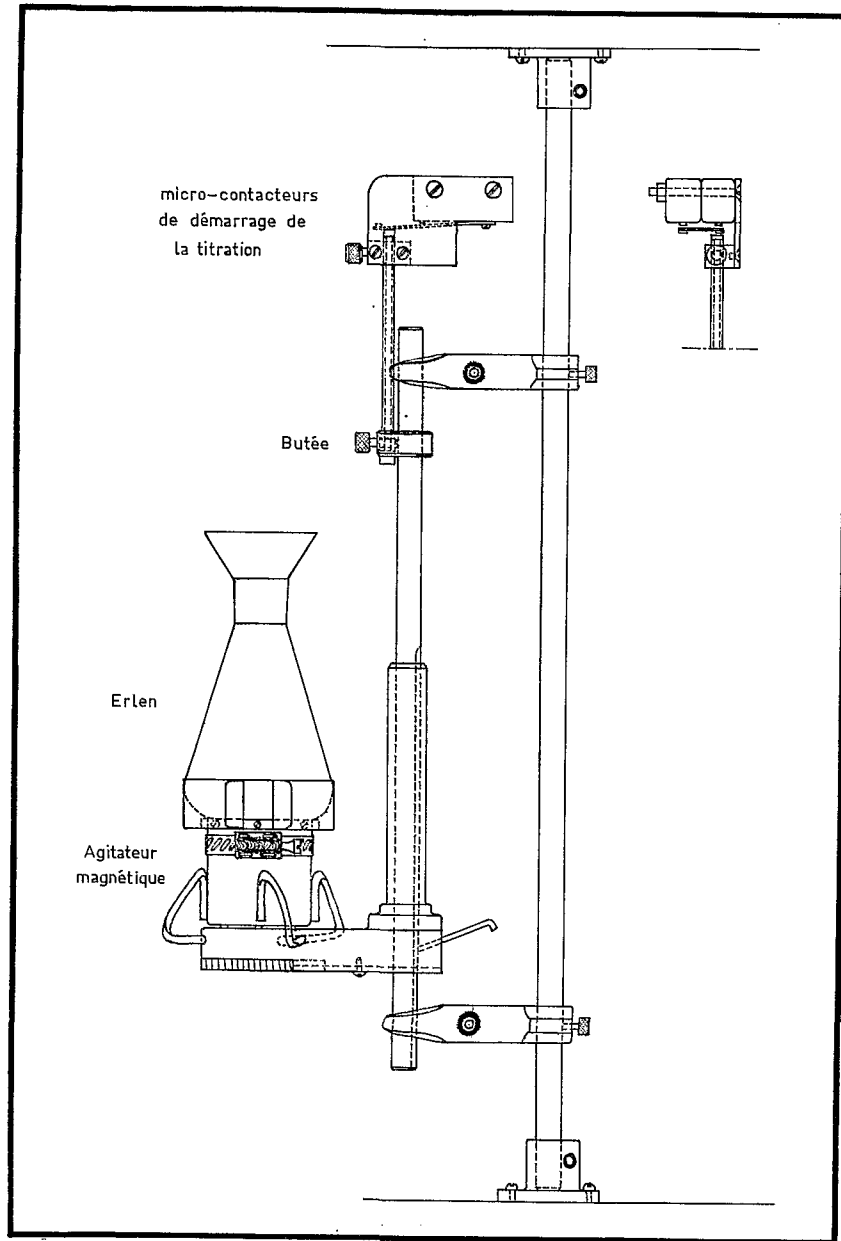


Fig. 13 — Unité de mesure : détail du porte-échantillon et du porte-contacteur

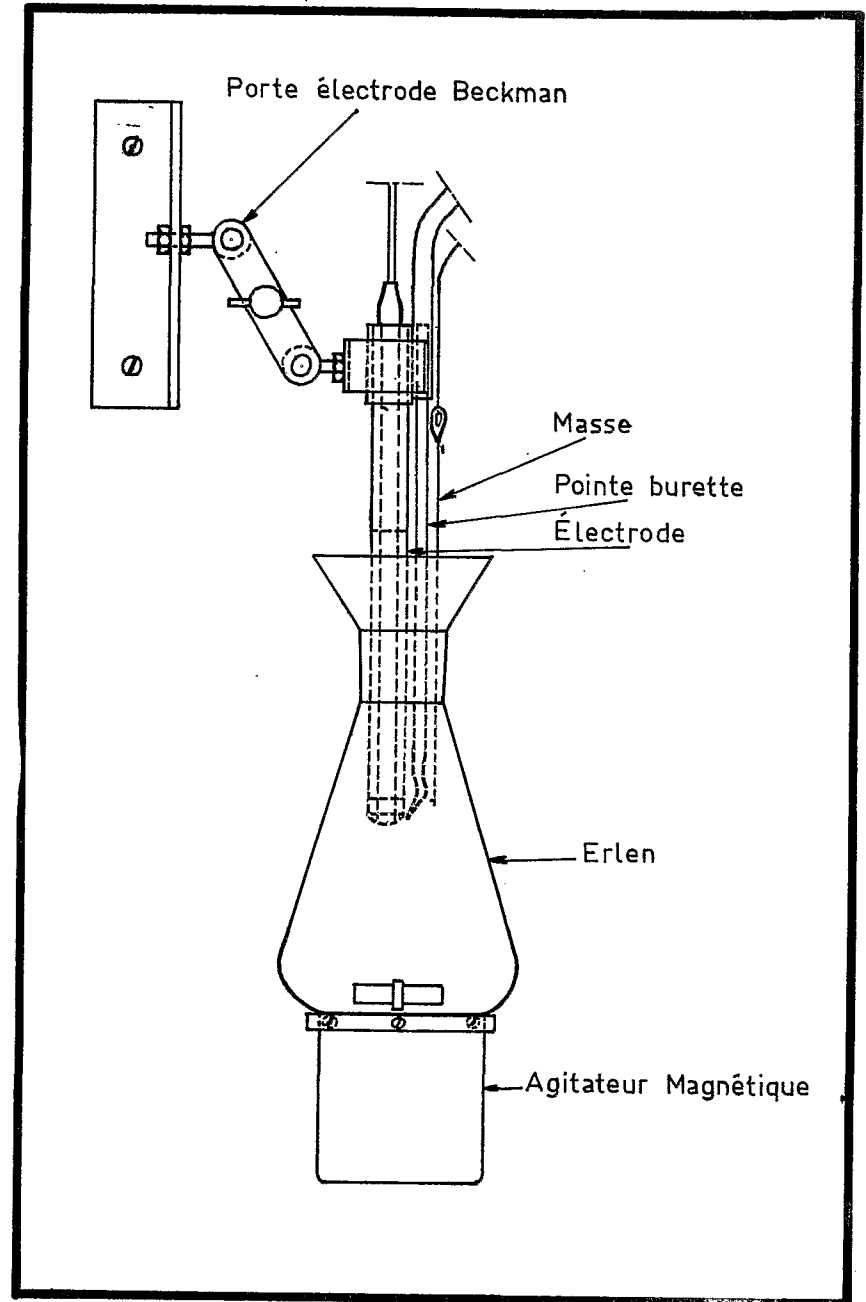


Fig. 14 — Unité de mesure : détail de l'ensemble immergé

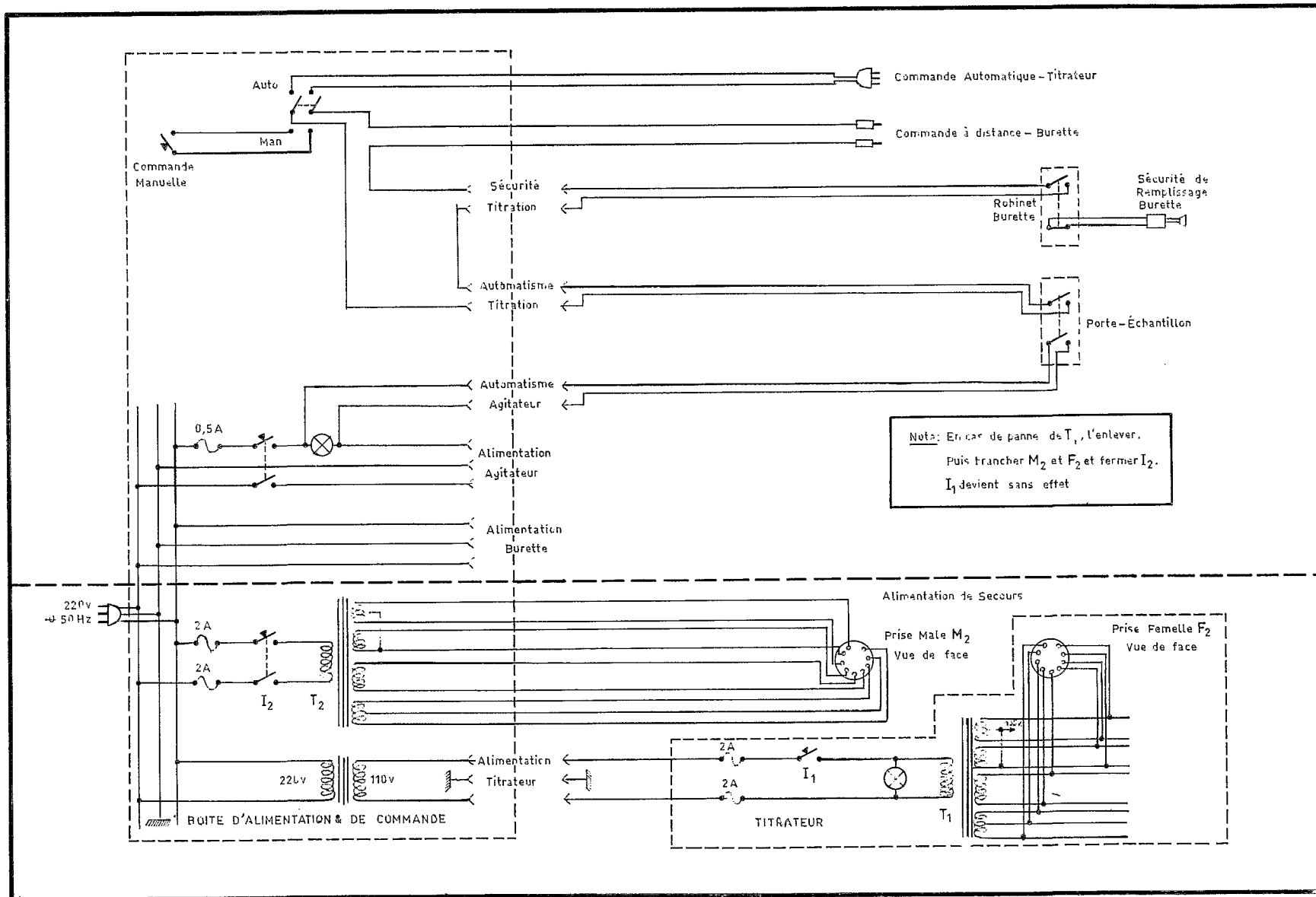


Fig. 15 — Schéma de la boîte de commande et d'alimentation avec l'ensemble des sécurités et automatismes



### Boîte de commande et d'alimentation (fig.15)

Tous les circuits de cet ensemble ont une masse commune qui peut être reliée à la terre par l'intermédiaire d'une borne extérieure.

La lampe de signalisation du circuit de commande de l'agitateur indique que le circuit est sous tension et que l'automatisme de démarrage est prêt à fonctionner ; elle s'éteint dès que l'agitateur démarre.

Le circuit d'alimentation de secours du titrateur ne doit être branché à la prise femelle prévue à cet effet à l'arrière de l'unité de contrôle que si le transformateur normal hors-service a été entièrement déconnecté, sous peine de mettre en court-circuit les secondaires du transformateur de secours. Le circuit 110V du titrateur, son bouton arrêt, ainsi que son voyant lumineux deviendront alors inutiles. Pour rétablir dans leur fonction tous ces éléments, il faudra ultérieurement passer du schéma actuel au schéma de la figure 16.

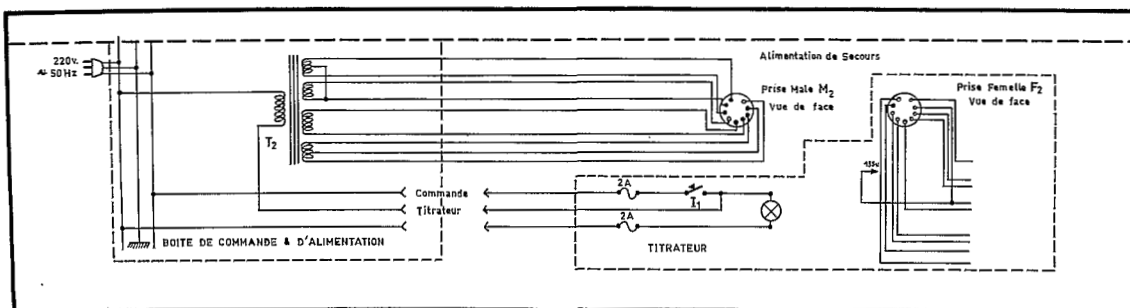


Fig.16 — Schéma des modifications à effectuer après une mise en service de l'alimentation de secours du titrateur automatique Beckman modèle K (schéma remplaçant le bas du schéma de la figure 15, au-dessous du trait en pointillé gras).

\*  
\* . \*

### Sécurités et automatismes (fig.15)

- **Sécurités** (fig.17 et 18) : commandés par le robinet de la burette, deux contacteurs servent aux sécurités de remplissage et de titrage. Pour ce faire, il a fallu prolonger le robinet (moulage d'Araldite), y fixer un axe et un bouton. Les oreilles de l'ancien robinet servent à mettre le contact sur les circuits de sécurité.
- **Automatismes** (fig.13) : les deux contacteurs de démarrage de l'agitateur et du titrage sont montés ensemble en contacteur double sur le porte-contacteur de l'élément de mesure Beckman.

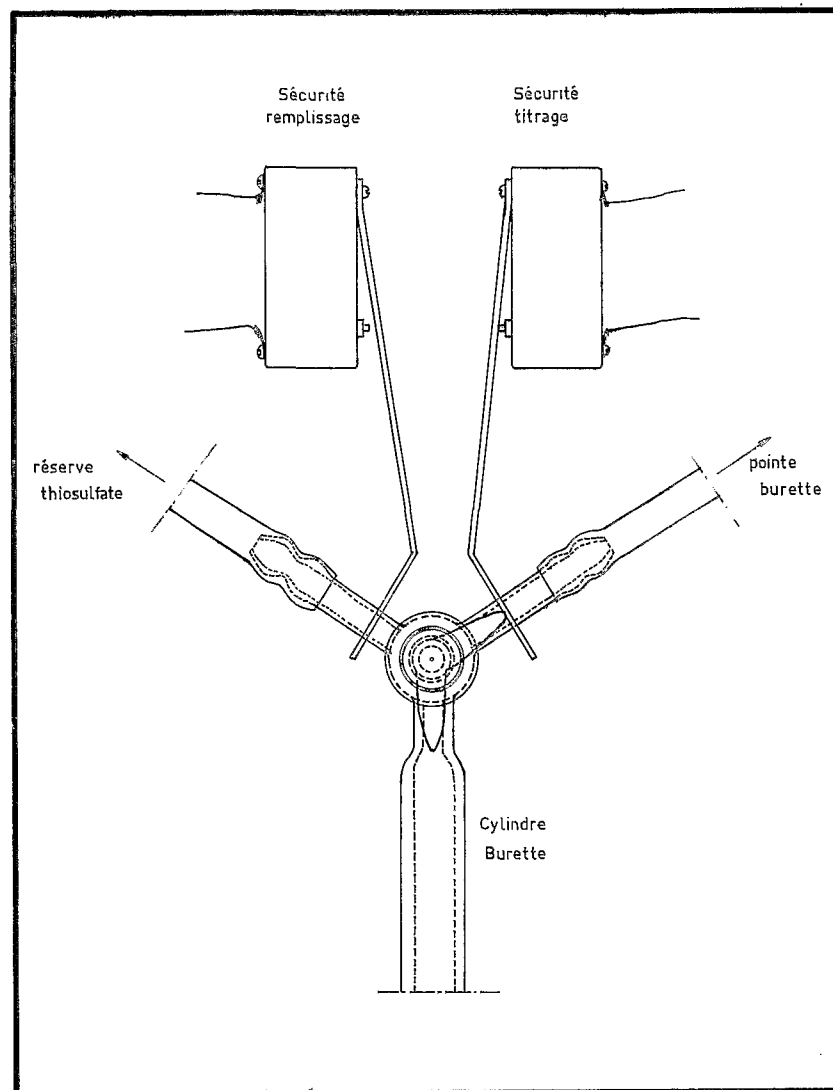


Fig. 17 — Disposition des sécurités de remplissage et de dosage : micro-contacteurs actionnés directement par les oreilles du robinet à double voie.

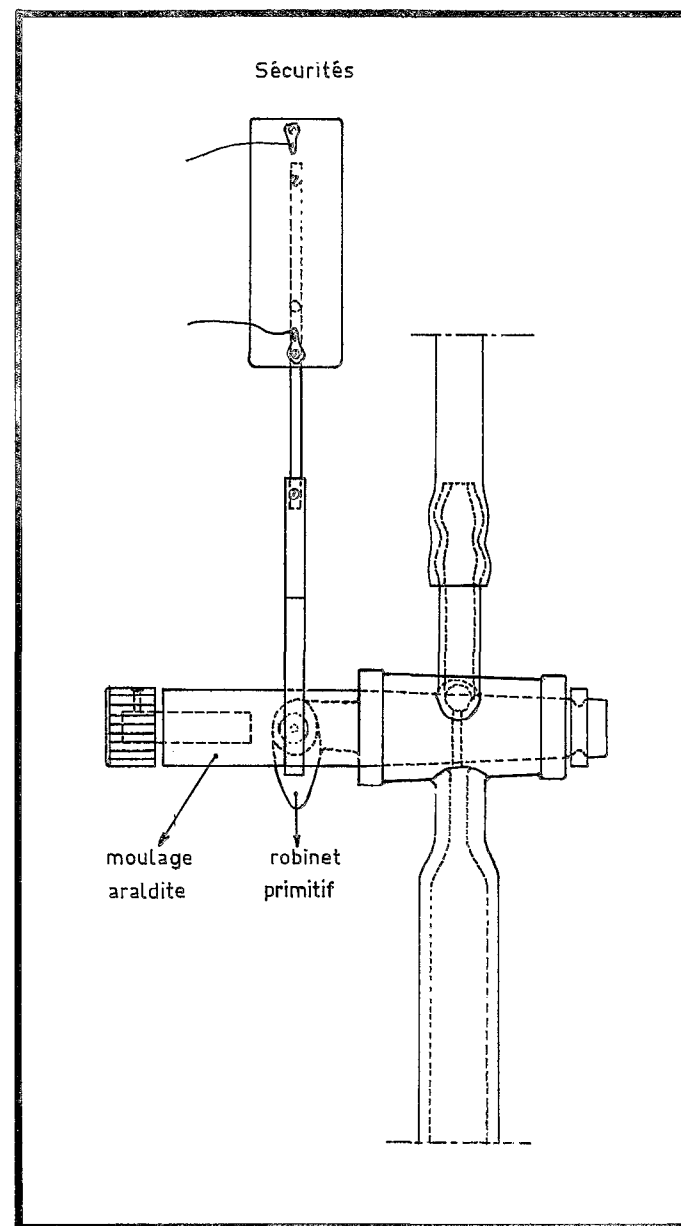


Fig. 18 — Modifications apportées au robinet de la burette à piston pour pouvoir y installer les sécurités de remplissage et de dosage.

## Bibliographie

GREEN (E.J.) - 1965 - "A redetermination of the solubility of oxygen in sea water and some thermodynamic implications of the solubility relations". *Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts*, pp.27-56.

CARRITT (D.E.), CARPENTER (J.H.) - 1966 - "Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea-water ; A NASCO Report" *J. Mar. Res.* 24 (3), pp.286-316.



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

*Direction générale :*

24, rue Bayard, PARIS 8<sup>e</sup>

*Services Scientifiques Centraux .*

*Service Central de Documentation :*

70-74, route d'Aulnay - 93 - BONDY

---