

B. PITON

Y. MAGNIER

OFFICE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER

Méthodes de mesures et
de dosages utilisées au Labora-
toire d'Océanographie Physique
du Centre ORSTOM de Nosy-Bé.

CENTRE ORSTOM DE NOSY-BE
(MADAGASCAR)

Fonds Documentaire IRD

Cote: B*22990 Ex: 1000

Océanographie

Archives n° 13

Août 1973

Fonds Documentaire IRD



010022990

METHODES DE MESURES ET DE DOSAGES
UTILISEES AU LABORATOIRE D'OCEANOGRAPHIE PHYSIQUE
DU CENTRE ORSTOM DE NOSY-BE

par Bernard P I T O N (*)

et Yves M A G N I E R (*)

Fonds Documentaire IRD

Cote: Bx 22990 Ex: usique

(*) Océanographes physiciens, Centre ORSTOM de Nosy-Bé, B.P. 68, Nosy-Bé, Madagascar.

BATHYTHERMOGRAMMES

1 - Le relevé

- Un relevé bathythermique est effectué juste avant chaque station hydrologique (par fond > 300 m.), et entre les stations.

- Appareil utilisé : Bathythermographe "Wallace et Tiernan" pouvant aller jusqu'à 275 m. de profondeur.

- Enregistrement sur plaques dorées.

- Câble utilisé : câble hydrologique de 4 mm.

- Noter sur chaque plaque le numéro de bathythermogramme et celui de la station hydrologique, la date et l'heure.

2 - Dépouillement

- Tracé du relevé bathythermique par projection sur un tirage photographique de la grille du bathythermographe utilisé.

- Calage de la température de surface avec celle obtenue à la bouteille de surface à la station correspondante.

- Ajustement supplémentaire éventuel à l'aide de la température à 200 mètres.

3 - Utilisation

Le tracé bathythermique est repris point par point (températures relevées tous les 20 mètres au moins) sur le graphique de dépouillement de la station hydrologique pour pouvoir le comparer avec la courbe température en fonction de la profondeur obtenue par les thermomètres à renversement et pouvoir ainsi modifier éventuellement le tracé de cette courbe.

Adress

TEMPERATURE ET PROFONDEUR

1 - Répartition des thermomètres

- Bouteilles de prélèvements type Niskin General Oceanic entièrement en plastique, de 1,7 litre, avec cadre porte-thermomètres basculant.

- Les 15 bouteilles pouvant se placer dans le ratelier sont grées comme suit :

- les 8 premières bouteilles avec 2 thermomètres protégés par bouteille,

- les autres bouteilles avec 2 thermomètres protégés et un thermomètre non protégé chacune, sauf les bouteilles 11 et 14 qui possèdent chacune 1 thermomètre protégé et deux thermomètres non protégés.

2 - Mode opératoire

- Lecture des thermomètres après prélèvement de tous les échantillons. Elle se fait de gauche à droite pour chaque bouteille et de la première bouteille à la dernière.

- Inscription des températures sur la feuille "Données originales" du type de la feuille jointe.

- Corrections thermométriques à l'aide d'abaques (un par thermomètre) et détermination des profondeurs thermométriques à l'aide de la règle Culbertson.

- Lorsque toutes les corrections et tous les calculs de profondeurs thermométriques sont faits pour une station, pointer sur une feuille de papier millimétré la différence entre profondeur désirée et profondeur thermométrique en fonction de la profondeur désirée (ou ligne filée).

On adopte une forme de ligne filée et on obtient un écart adopté entre ligne filée et profondeur thermométrique. D'où la profondeur réelle à ± 5 m.

3 - Utilisation de la feuille "Données originales".

De gauche à droite :

- colonne 1 : numéro des bouteilles utilisées.
- colonne 2 : profondeur désirée ou ligne filée.
- colonne 3 : température des thermomètres principaux protégés et non protégés (T_p).
- colonne 4 : température des thermomètres auxiliaires (T_a).
- colonne 5 : correction thermométrique (C).
- colonne 6 : températures corrigées (T_c).
- colonne 7 : moyenne des températures fournies par les thermomètres protégés ($T_{moy.}$).
- colonne 8 : (ΔT) différences thermométriques (à partir de la bouteille 9) : écart entre la température fournie par chaque thermomètre non protégé et $T_{moy.}$ ($T_{cnp} - T_{cp}$).
- colonne 9 : profondeur thermométrique obtenue à l'aide de la règle de Culbertson (Z_t).
- colonne 10 : (ΔZ) écart entre la profondeur désirée et Z_{th} .
- colonne 11 : (ΔZ_a) écart adopté d'après la ligne filée.
- colonne 12 : (Z) profondeur adoptée
- colonne 13 : (S) numéros des flacons de salinité.
- colonne 14 : (O_2) numéros des flacons d'oxygène.

Croisière : Station : date : fond : vent : mer
angle : heure messenger : T. air T. humide : arr. th. :

N° bout	Imm.	T _p	T _a	C	T. corr.	T. moy.	Δ T	Z _t	Δ Z	Δ Z _a	Z	s	O ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7		26,24												
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														

- Usage de la règle Culbertson pour le calcul des profondeurs thermométriques.

- mettre la plus grande branche sur 1 de l'échelle "Depth" et la maintenir ainsi.

- mettre la petite branche sur la différence thermométrique ($T_{cnp} - T_{cp}$) de la même échelle et la laisser libre.

- mettre la grande branche sur la valeur Q du thermomètre non protégé correspondant.

- lire la profondeur thermométrique sur l'échelle précédente.

SALINITE

1 - Principe

Détermination de la salinité à l'aide d'un salinomètre à induction.

2 - Echantillonnage

Deux échantillons de 120 ml sont prélevés dans des flacons fermeture canette modèle Service Hydrographique (Leuns).

Ces flacons sont stockés jusqu'à analyse.

Actuellement, les analyses sont effectuées à terre après la campagne. Dès arrivée des caisses en laboratoire, la partie externe du col de chaque flacon est rincée à l'eau douce pour éliminer tout risque de contamination par chute de cristaux de sel déposés sur la partie externe du caoutchouc de fermeture, lors de l'ouverture du flacon.

Les analyses ne débutent que 24 heures après l'arrivée des flacons dans le laboratoire pour permettre l'équilibre de température (écart de température $< 0,3^{\circ}\text{C}$ durant les analyses).

Il est possible de faire l'analyse à bord du "VAUBAN" (24 heures après les prélèvements par exemple). Dans ce cas, prélever 4 canettes à la première bouteille de chaque station.

3 - Mode opératoire.

Au laboratoire, emploi d'une eau sous-normale pour établir la dérive de l'appareil. Sur le "VAUBAN", cette eau substandard est remplacée par l'eau de la première bouteille à prélèvement.

L'eau de la première canette est considérée comme eau de rinçage de la cuve de mesure.

L'eau de la deuxième canette est analysée 2 fois, l'eau ayant servi à remplir la cuve de mesure une première fois étant remise aussitôt dans la canette.

On adopte la moyenne de ces mesures :

4 - Précision $\pm 0,005$ ‰ au niveau 95 %

5 - Matériel

Un salinomètre à induction I.M.E., 110 V avec régulateur

2.000 flacons type canette.

N.B. Branchement au laboratoire à terre sur 110 volts, régulateur branché sur 110 volts.

OXYGENE DISSOUS

1 - Principe

Méthode de Winkler, avec dosage de l'iode libéré par une solution titrée d'hyposulfite. Le point d'équivalence est évalué à l'aide d'un Titriscope Metrohm par la méthode "Dead-stop".

2 Echantillonnage

Un ou deux échantillons de 140 ml par bouteille de prélèvement sont collectés en premier, dès que possible après la remontée de la bouteille. Utilisation d'une canule en polyéthylène, à poste fixe sur le robinet, pour remplir ces flacons sans faire de barbotage.

3 - Mode opératoire

3-1 - Fixation. Dès que possible après le remplissage des flacons, ajouter successivement, à l'aide de burettes à piston Metrohm, 1 ml de solution de chlorure de manganèse et 1 ml de solution de soude iodurée.

Reboucher le **flacon** avec précaution en évitant d'emprisonner toute bulle d'air.

Agiter vigoureusement.

Si l'analyse a lieu au laboratoire à terre, bloquer le bouchon à l'aide d'un élastique.

Stocker ces flacons dans un grand bidon plein d'eau de mer, en les agitant une seconde fois avant de les placer dans ce bidon.

Le dosage peut se faire trois heures après la fixation.

3-2 - Dosage. Dissoudre le précipité par addition de 1 ml de la solution d'acide sulfurique.

Agiter fréquemment jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous.

Prélever 50 ml de la solution iodée, et titrer par la solution d'hyposulfite étalonnée auparavant.

La méthode "Dead-stop" (FOULK et BOWDEN, 1934). La méthode du point terminal utilise comme indication deux électrodes de platine nues qui sont placées sous une tension continue de l'ordre de 10-50 mv. Du fait de la polarisation dans certaines solutions, aucun courant n'y passe. En présence d'iode en solution, les électrodes sont dépolarisées et le courant passe. Ce courant est décelé par un galvanomètre sensible. Pour le dosage de la solution iodée, il suffit donc d'ajouter de l'hyposulfite jusqu'à ce que le galvanomètre indique qu'aucun courant ne passe entre les plaques de platine.

3-3 - Étalonnage. Il se fait par une solution 0,005 N d'iodate de potassium, avant et après une série d'analyses.

Remplir d'eau de mer un flacon d'échantillonnage.

Ajouter les mêmes réactifs que pour l'analyse, en ordre inversé : 1 ml de solution d'acide sulfurique, agiter, 1 ml de solution de soude iodurée, agiter, 1 ml de chlorure de manganèse et agiter.

Neutraliser éventuellement le peu d'iode libérée par l'hyposulfite (point 0). Si la quantité d'hyposulfite nécessaire pour cette neutralisation est supérieure à 0,1 ml, il faut changer les réactifs de fixation.

Ajouter 10 ml d'iodate de potassium.

Doser immédiatement l'iode ainsi libérée par la solution d'hyposulfite de sodium.

3-4 - Calcul des concentrations. Si V est la moyenne des volumes d'hyposulfite délivrés au cours des dosages d'une même eau, A le volume utilisé pour l'étalonnage, la concentration de l'oxygène en ml/l T.P.N.

est :

$$O_2 \text{ ml/l} = V \times \frac{140}{138} \times \frac{10}{A \times 200} \times 20 \times \frac{1}{2} \times 11,2 = \frac{V}{A} \times 5,68$$

$\frac{140}{138}$ = facteur tenant compte de la dilution à 140 ml par addition des réactifs des fixations, d'un échantillon d'eau de 138 ml.

$\frac{10}{A \cdot 200}$ = titre de l'hyposulfite.

$\frac{1}{2}$ = facteur d'équivalence en normalité de l'iode et de l'oxygène.

20 = facteur ramenant à 1 litre la prise d'essai de 50 ml.

11,2 = volume atomique de l'oxygène aux conditions normales de température et de pression.

4 - Réactifs.

4-1 - Chlorure de manganèse. Dissoudre 500 g. de chlorure de manganèse dans de l'eau distillée et étendre à 1 litre.

4-2 - Soude iodurée. Dissoudre 222 g. de soude caustique dans 400 ml d'eau distillée, et 500 g. d'iodure de potassium dans 350 ml d'eau distillée (dans l'obscurité et en moins de 6 heures).

Laisser refroidir en agitant pour aider à la dissolution complète.

Mélanger ces deux solutions et compléter à 1 litre.

Remarques. Si l'on emploie de la potasse au lieu de la soude, dissoudre 336 g. de potasse dans 350 ml d'eau distillée.

4-3 - Solution d'acide sulfurique. Verser lentement 250 ml d'acide sulfurique concentré dans 500 ml d'eau distillée.

Laisser refroidir et étendre à 1 litre.

4-4 - Hyposulfite de sodium 0,0066 N ou thiosulfate PM = 248,2.
A partir d'une ampoule Titrisol on prépare une solution 0,1 N de thiosulfate en diluant à un litre (solution mère).

Diluer 66 ml de la solution mère à un litre : 0,0066 N.

La solution mère est stockée dans un flacon brun avec 1 cm³ de chloroforme.

En l'absence d'ampoules Titrisol on pèse 16,62 g de Thiosulfate que l'on dilue à un litre pour obtenir une solution mère.

Diluer dix fois (100 ml pour un litre).

4-5 - Iodate de potassium 0,005 N. Diluer une ampoule Titrisol dans un litre d'eau distillée.

4-6 - Précision : moyenne de deux analyses : $\pm 0,04$ ml au niveau 95 %/...

4-7 - Matériel disponible : Un titriscope avec son "polariser".

PHOSPHATE

1 - Principe.

Réduction quantitative par l'acide ascorbique du complexe phosphomolybdique formé en milieu sulfurique.

Détermination colorimétrique du complexe bleu réduit.

.../...

2 - Echantillonnage.

1 échantillon de 50 + 1 ml par bouteille de prélèvement est récolté à l'aide d'une éprouvette calibrée dans des flacons en verre brun de 100 ml.

3 - Mode opératoire.

L'addition du réactif complexant et réducteur peut se faire 10-15 minutes après l'échantillonnage, l'ensemble des échantillons ayant atteint une température entre 15° et 30° C.

3-1 - Développement de la couleur et mesure.

A chaque échantillon, ajouter 5 ml du réactif obtenu par mélange des solutions de molybdate d'ammonium, d'acide sulfurique, d'acide ascorbique et d'émétique.

Agiter et faire la mesure de l'extinction due à la couleur développée 6 à 7 minutes au moins après l'addition du réactif. La couleur est stable au moins pendant 24 heures.

Réglage du spectrophotocolorimètre Beckman D.U. 2 $\lambda = 885 \text{ nm}$

Mesure en cuve de 10 cm, la cuve de référence contenant de l'eau distillée.

3-2 - Détermination des corrections.

La correction de cuve : la cuve de référence et la cuve de mesure étant remplies d'eau distillée, déterminer l'extinction de la seconde par rapport à la première en début de chaque série d'analyses.

Le témoin des réactifs : traiter deux échantillons d'eau distillée fraîche, ou mieux d'eau bidistillée, comme les échantillons d'eau de mer. L'extinction trouvée, déduite de la correction de cuve, est la correction du réactif, qui ne doit pas dépasser 10^{-2} . Un témoin de réactifs supérieur à 10^{-2} peut indiquer soit un vieillissement de l'un des réactifs entrant dans le mélange, le molybdate d'ammonium en particulier, soit la détérioration du mélange lui-même, soit une mauvaise qualité de l'eau distillée.

3-3 - Etalonnage.

A partir de la solution étalon à 6 $\mu\text{atg PO}_4\text{-P/ml}$ préparer avec de l'eau distillée une solution sous-étalon à 0,12 $\mu\text{atg/ml}$, en diluant 10 ml de la solution-étalon à 500 ml avec de l'eau distillée.

Diluer 10 ml de cette solution sous-étalon à 1 l. avec de l'eau de mer pauvre en phosphate, et dont on détermine l'extinction correspondante. La différence d'extinction entre l'eau de mer non enrichie en phosphate et celle qui a été enrichie correspond à la concentration 1,2 $\mu\text{atg PO}_4\text{-P/l}$. On en déduit le coefficient d'étalonnage-F, qui est de l'ordre de 0,00485.

3-4 - Calcul des concentrations.

Retrancher à la moyenne des extinctions d'un échantillon double E_e , la correction de cuve E_c et celle du réactif E_r ; multiplier cette extinction corrigée par le coefficient d'étalonnage F, on a :

$$\text{PO}_4\text{-P } \mu\text{atg/l} = (E_e - E_c - E_r)F \quad \dots/\dots$$

4 - Les réactifs.

Les quantités de réactifs indiquées ci-dessous sont celles devant être préparées pour une croisière comportant au moins environ 400 analyses soit une croisière de 14 stations de 14 bouteilles chacune.

4-1 - Molybdate d'ammonium.

- dissoudre 15 g. de paramolybdate d'ammonium dans 500 cm³ d'eau distillée. Stocker cette solution en un flacon en polyéthylène hors de la lumière - Réactif 1 -

4-2 - Acide sulfurique.

- ajouter 140 ml d'acide sulfurique concentré (d = 1,82) à 900 ml d'eau distillée - Réactif 2 -

4-3 - Acide ascorbique.

- Peser 5 fois 5,4 g. d'acide ascorbique de bonne qualité (couleur blanche) que l'on stocke soit dans un réfrigérateur, soit en atmosphère séchée par du **siliicagel**, dans des flacons en polyéthylène.

- Dissoudre ensuite ces 5,4 g. avec 100 ml d'eau distillée avant de s'en servir, et conserver le reste au réfrigérateur. - Réactif 3 -

4-4 - Émétique

- Dissoudre 0,34 g. d'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium) dans 250 ml d'eau distillée. - Réactif 4 -

4-5 - Le réactif complexant et réducteur est obtenu par mélange de ces quatre réactifs.

- La solution de molybdate d'ammonium est délivrée par une pipette automatique de 10 ml, la solution d'acide sulfurique par une pipette automatique de 25 ml, la solution d'acide ascorbique par une seringue de 10 ml et l'émétique par une pipette automatique de 5 ml.

C'est toujours dans l'ordre et les proportions suivantes que se fait le mélange :

10 ml de molybdate d'ammonium
25 ml d'acide sulfurique
10 ml d'acide ascorbique
5 ml d'émétique

Ce mélange est en principe stable pendant 6 heures environ ; en fait il vaut mieux le changer après 2 heures. Autrement dit, suivant le nombre d'analyses à effectuer on fait le mélange suivant :

10 - 25 - 10 - 5 jusqu'à 8 analyses
2 (10 - 25 - 10 - 5) jusqu'à 18 analyses
3 (10 - 25 - 10 - 5) jusqu'à 28 analyses (station
 de 14 bouteilles) etc...

- Bien nettoyer le flacon dans lequel est préparé le mélange avant l'addition du premier réactif.

- Le réactif final est délivré à l'aide de deux pipettes automatiques de 5 ml.

.../...

4-6 - Solution-étalon de phosphate.

- Dissoudre 0,816 g. de diphosphate de potassium anhydre KH_2PO_4 ,

PM = 136,09 dans 1 l. d'eau distillée contenant 1 ml de chloroforme. Stocker cette solution dans une bouteille en verre brun. Elle contient : 6 matg PO_4-P .

5 - Précision.

Précision sur une seule détermination : (niveau 95 %)

± 0,010 en extinction ($\sigma = 0,0047$)

± 0,05 μ atg/l

Coefficient : E x 5

- Mode d'emploi du Spectrophotocolorimètre Beckman D.U. (et D.U. 2)

Avant usage, s'assurer que toutes les connections sont bien faites.

1 - Mise en route du Spectro.

Brancher le régulateur "Reguvolt" sur 220 V (110 V pour D.U. 2)

Mettre le bouton de droite avant du "Power supply" sur "power".
Ne pas toucher les autres boutons du "Power Supply".

Allumer la lampe au tungstène à l'aide de l'interrupteur arrière (mettre sur "On").

Allumer le circuit de chauffage à l'aide de l'interrupteur avant (mettre sur "On").

Attendre cinq minutes.

Pendant ce temps, régler la longueur d'onde à laquelle on va travailler, à l'aide de la mollette "Wave-length" = sur 889 nm pour le phosphate.

Pour le nitrate et le nitrite = sur 543 nm

Régler l'ouverture de la fente, à l'aide de la mollette "slit"

sur 0,01	pour le phosphate
sur 0,03	pour le nitrate et le nitrite
sur 0,015	pour le NO_3-NO_2 avec le spectro D.U. 2

2 - Mesure

2-1 - Analyse du phosphate.

longueur d'onde : 885 nm

ouverture de fente : 0,01 mm.

.../...

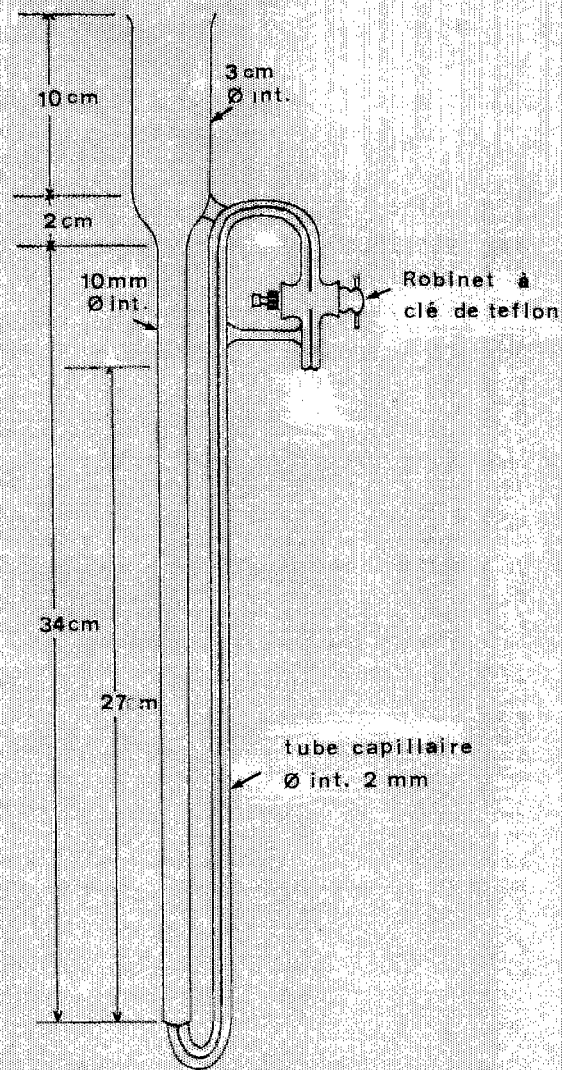
- Remplir les deux cuves de 10 cm avec de l'eau distillée.
- Toujours veiller à ce que les deux faces parallèles de chaque cuve soient bien propres (emploi de papier Joseph ou de papier optique).
- Placer ces deux cuves sur le chariot et bien fermer la chambre noire.
- Mettre le bouton de gauche sur "Check 10 x" (check 100 pour le D.U. 2)
- Ramener l'aiguille du galvanomètre au 0 à l'aide de la mollette de gauche "dark current" (mollette centrale sur le D.U. 2)
- Mettre dans le trajet optique du faisceau lumineux la cuve de référence (pousser le chariot vers l'arrière jusqu'au dernier plot).
- Faire passer le faisceau lumineux au travers de la cuve de référence en mettant le bouton de droite sur "On" ("open" sur le D.U. 2).
- Ramener l'aiguille du galvanomètre sur 0 à l'aide de la mollette de gauche "Sensitivity" (100 % de lumière dans la cuve de référence). Pour le D.U. 2 mettre le bouton "Sensitivity" sur 5,00 et ramener l'aiguille du galvanomètre à 0 à l'aide de la mollette droite "slit".
- Couper le faisceau lumineux.
- Re-régler le "dark current" et refaire le "100 %" de lumière comme précédemment.
- Puis, mettre le bouton de gauche sur "Read 10 x" (0-100 sur le D.U. 2) placer la seconde cuve ou cuve de mesure, en face de la fente à l'aide du chariot (tirer le chariot vers soi jusqu'au premier plot).
- Régler le "dark current".
- Faire passer le faisceau au travers de cette cuve.
- Ramener le galvanomètre au 0 à l'aide de la mollette "Absorbance" et lire l'extinction sur l'échelle la plus avant, placée devant cette mollette.

Cette lecture est la correction de cuve que l'on inscrit sur la feuille de résultat.

Après ces opérations, l'appareil est prêt à fonctionner. On opère avec la cellule de mesure contenant les solutions à doser comme pour la détermination de la correction de cuve.

Avant chaque mesure :

- 1 - Régler le "dark current"
- 2 - Faire le "100 %" de lumière dans la cuve de référence
- 3 - Stopper le faisceau lumineux entre chaque passage dans l'une ou l'autre cuve.



2-2 - Analyse du nitrate et du nitrite.

Ces opérations sont les mêmes que précédemment.

Longueur d'onde = 543 nm avec le D.U. 2

Ouverture de fente = 0,03 mm

= 0,015 avec le D.U. 2

Particularités.

Quand les couleurs sont trop intenses (extinctions supérieures à 1,000 en cuve de 10 cm), utiliser les cuves de 1 cm.

Une des cuves est prise comme cuve de référence, les trois autres comme cuves de mesure.

La marche à suivre est exactement comme pour les cuves de 10 cm.

Remplir les cuves de 1 cm à l'aide d'une seringue-pipette.

Remarques.

Veiller à ce que le silicagel placé dans le spectrocolorimètre soit en bon état (changement tous les 15 jours).

*feuille de cuivre
comme...*

DOSAGE DU NITRATE

modification de

1 - Principe

*(STAMMEL, STROUP, REID, WHARREN)
D.S.R. 1972. vol. 20. pp 1-7.*

Réduction quantitative du nitrate en nitrite par passage sur une colonne de limaille de Cadmium traité par une solution de sulfate de cuivre. Cadmium en poudre grossière MERCK n° 2001.

Détermination colorimétrique du nitrite après formation d'un complexe azoïque rouge.

2 - Echantillonnage.

Un ou deux échantillons de 100 ml, suivant que l'on veuille faire l'analyse en double ou pas, sont prélevés en flacons en verre brun de 125 ml à l'aide d'une éprouvette.

3 - Mode opératoire

L'analyse doit démarrer le plus tôt possible, avant la fixation du phosphate (pendant la stabilisation en température des échantillons de phosphate).

.../...

3-1 - Réduction du nitrate en nitrite.

Ajouter à chaque échantillon 2 ml de solution de chlorure d'ammonium.

Verser 50 ml de l'échantillon pour le rinçage.

Recueillir dans des erlenmeyers propres 50 ml. Temps de passage : 5-6 minutes pour 50 ml d'eau.

3-2 - Développement de la couleur.

Ajouter 1 ml de solution de sulfanilamide, agiter et attendre de 2 à 8 minutes.

Ajouter ensuite 1 ml de solution de naphthyl-éthylènediamine, agiter et attendre 10 minutes avant de déterminer l'extinction due à la couleur ainsi développée au spectrocolorimètre. Faire cette mesure si possible dans les deux heures qui suivent l'addition des deux derniers réactifs.

Longueur d'onde 543 nm. Ouverture de fente : 0,03 (0,015 avec le D.U. 2)

3-3 - Détermination des corrections.

Témoin.

Traiter un échantillon d'eau distillée par colonne de la même manière qu'un échantillon d'eau de mer.

Mesurer l'extinction de ce témoin par rapport à l'eau distillée. On obtient ainsi la correction des réactifs (extinction $< 20 \cdot 10^{-2}$).

3-4 - Étalonnage

Faire l'étalonnage avec une eau de mer (car léger effet de sel) pauvre en nitrate, à laquelle on ajoute par exemple d'une part une faible quantité connue de nitrate (2 μ atg/l par exemple) et d'autre part une forte quantité connue de nitrate (20 μ atg/l par exemple).

Soit une solution étalon à 10 μ atg $\text{NO}_3\text{-N/ml}$.

Diluer 10 ml de cette solution à 500 ml avec de l'eau distillée. Cette nouvelle solution contient 0,2 μ atg/ml (sous-étalon).

Diluer d'une part 10 ml de cette solution sous-étalon à 1 l avec de l'eau de mer et d'autre part 100 ml de cette solution à 1 l d'eau de mer. Au premier litre d'eau de mer ont été ajoutés 2 μ atg de nitrate, au second 20 μ atg.

Opérer ensuite comme pour les échantillons d'eau de mer avec chaque colonne. Ne pas oublier d'ajouter 2 ml de chlorure d'ammonium par 100 ml de solution.

Déterminer les extinctions correspondantes.

.../...

A ces extinctions, retrancher l'extinction due à la couleur développée dans la même eau de mer non enrichie en nitrate, à laquelle on a ajouté d'une part 10 ml d'eau distillée par litre, et d'autre part 100 ml d'eau distillée par litre.

Prendre comme coefficient d'étalonnage la moyenne de tous les coefficients d'étalonnage obtenus. Faire cette opération avant et après chaque campagne.

3-5 - Calcul des concentrations.

Si E_c est l'extinction de l'échantillon, E_r l'extinction des réactifs, F le coefficient d'étalonnage adopté (égal à 0,0022 en moyenne pour les cuves de 10 cm), la concentration en nitrite + nitrate sera :

$$C \text{ } \mu\text{atg/l} = (E_c - E_r) F.$$

et la concentration en nitrate :

$$(\text{NO}_3\text{-N}) \text{ } \mu\text{atg/l} = C - (\text{NO}_2\text{-N}) \text{ } \mu\text{atg/l}.$$

4 - Les réactifs et les colonnes de réduction.

4-1 - Réactifs de fixation et d'étalonnage

4-1-1 - Chlorure d'ammonium

Dissoudre 250 g de chlorure d'ammonium dans 1 litre d'eau distillée.

4-1-2 - Sulfanilamide - Réactif 1

Dissoudre 5 g. de p-aminobenzène sulfanilamide dans 50 ml d'acide chlorhydrique concentré et diluer cette solution à 500 ml avec de l'eau distillée. Cette solution est stockée en flacon brun.

4-1-3 - Ethylènediamine dichlorure - Réactif 2

Dissoudre 0,5 g. de N - (1 - naphthyl) - éthylènediamine dichlorure dans 500 ml d'eau distillée et stocker en falcon brun. Solution assez instable, à renouveler dès qu'elle devient légèrement brune.

4-1-4 - Solution étalon de nitrate de potassium.

Dissoudre 1,01 g. de KNO_3 sec (une heure à 100°C) dans un litre d'eau distillée.

Ajouter 2 ou 3 gouttes de chloroforme - Stocker dans un flacon de verre sombre

N =	14	PM =	101,11
K =	39,1	1 ml =	10 $\mu\text{atg. de NO}_3\text{-N}$
O =	16		
	<hr/>		
	69		
	<hr/>		
	101,1		

1 ml
.../...

4-2 - Les colonnes de réduction.

Les colonnes sont à siphon pour empêcher que le cadmium soit en contact avec l'air. Elles ont été construites en suivant le modèle fourni par WOODS, ARMSTRONG, RICHARDS (1967), par la Maison VERRE et TECHNIQUE.

J. MAR. BIOL. ASS. U.K., 47: 23-31.

4-2-1 - Réactifs servant à la préparation des colonnes.

1 - Limaille de cadmium

On utilise du cadmium en poudre grossière (réf. ~~Woods~~ 2001) passé sur tamis de 0,50 mm. On remplit les colonnes sur 25 à 27 cm de hauteur.

2 - Acide chlorhydrique 2 N

Diluer 85 ml d'acide chlorhydrique concentré à 500 ml avec de l'eau distillée.

3 - Acide nitrique 0,3 N

Diluer 10 ml d'acide nitrique concentré à 500 ml avec de l'eau distillée.

4 - Sulfate de cuivre

Dissoudre 20 g. de sulfate de cuivre dans 1l. d'eau distillée.

On traite 40 g. de limaille de cadmium par 100 ml de solution de sulfate de cuivre.

4-2-2 - Préparation des colonnes de réduction

- Placer dans un flacon jaugé de 100 ml plein d'eau distillée, environ 40 g. de limaille de Cadmium.

- Rincer 1 ou 2 fois avec de l'eau distillée.

- Vider cette eau et laver une fois avec l'acide chlorhydrique 2N en agitant le falcon.

- Vider cet acide chlorhydrique et rincer 2 à 3 fois avec de l'eau distillée.

- Vider l'eau et laver avec la solution d'acide nitrique.

- Rincer plusieurs fois avec de l'eau distillée.

- Laver avec la solution d'acide chlorhydrique.

- Rincer avec de l'eau distillée.

- Vider l'eau et ajouter une première fois 40 ml environ de solution de sulfate de cuivre.

- Agiter quelques instants et vider.

.../...

- Ajouter 60 ml de la même solution et agiter. Lorsque la couleur bleue de la solution de sulfate de cuivre a disparu, rincer le cadmium avec beaucoup d'eau distillée en introduisant cette eau par un tuyau allant jusqu'au fond du flacon jaugé (Veiller à ce que le cadmium ne soit pas en contact avec l'air).

- Remplir ensuite la colonne et le réservoir avec une solution de NH_4Cl diluée (20 ml de NH_4Cl par litre).

- Placer au fond de la colonne quelques billes de verre, puis de la laine de verre.

- Faire tomber la limaille de cadmium traitée dans le tube par le réservoir, en empêchant ce cadmium d'être en contact avec l'air et en tapotant sur la colonne pour tasser la limaille.

- Lorsque la colonne de limaille mesure 30 cm de long, mettre un peu de laine de verre au-dessus et rincer la colonne avec de l'eau distillée contenant du chlore d'ammonium à 20 ml/litre (Vitesse d'écoulement : 100 ml/10 min.).

- Faire un témoin des réactifs.

- Si celui-ci est trop fort, rincer la colonne avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée tamponnée par du chlorure d'ammonium et faire un témoin des réactifs.

- Celui-ci ne doit pas excéder 0,02 en cuve de 10 cm.

- Faire ensuite un étalonnage. Si le coefficient d'étalonnage obtenu à partir de l'eau de mer enrichie de 20 $\mu\text{atg/l}$ de NO_3-N est nettement plus fort que celui obtenu par l'eau de mer enrichie de 2 $\mu\text{atg/l}$, faire passer dans la colonne 2 à 3 litres de solution d'eau tamponnée contenant 60 μatg de NO_3-N/l (Débit : 50 ml en 4 à 6 minutes).

- Après chaque analyse, rincer chaque colonne avec de l'eau distillée tamponnée.

Une colonne peut servir pendant 4 à 5 mois.

5 - Précision

De l'ordre de $\pm 0,4 \mu\text{atg}$.

Coefficient : $\boxed{E_c \times 2,4}$

idem

DOSAGE DU NITRITE

1 - Principe

Formation d'un complexe azoïque rouge et détermination colorimétrique de la couleur développée.

2 - Echantillonnage

1 échantillon de 50 ml prélevé en flacon polyéthylène de 125 ml.

3 - Mode opératoire.

C'est le même que celui employé dans l'analyse du nitrate après réduction du nitrate en nitrite.

- ajouter 1 ml de solution de sulfanilamide, agiter et attendre 2 - 8 minutes.

- ajouter 1 ml de solution de naphthyl-éthylène-diamine, agiter et mesurer l'extinction due à la couleur ainsi développée 20 minutes après et avant deux heures.

- réglage du spectrocromimètre : le même que dans l'analyse du nitrate.

4 - Détermination des corrections.

Traiter deux échantillons d'eau distillée de 50 ml comme les échantillons d'eau de mer. La moyenne des extinctions lues donne la correction des réactifs Er.

5 - Etalonnage

Solution-étalon : diluer 0,345 g. de nitrite de sodium (PM 69) à 1l. avec de l'eau distillée contenant 2 ml de chloroforme. Stocker en flacon brun. Solution instable à renouveler tous les 2 mois. Diluer 10 ml de cette solution à 500 ml avec de l'eau distillée, puis 10 ml de cette nouvelle solution à 1l. avec de l'eau distillée. L'extinction due à la couleur développée dans cette dernière solution correspond à une concentration de 1 μ atg NO₂ - N/l, d'où le coefficient F.

Si Ee est l'extinction de l'échantillon et Er la correction des réactifs, on a : NO₂ - N μ atg/l = (Ee - Er) F.

! Coefficient = E x 2,1 !

DOSAGE DU PHOSPHORE CONTENU DANS LES PARTICULES

EN SUSPENSION DANS L'EAU DE MER.

Principe.

Oxydation de la matière organique en particules par le persulfate de potassium en autoclave à vapeur.

Mode opératoire.

- Prélever dans les flacons en polyéthylène 500 ml d'eau de mer à partir des bouteilles hydrologiques.
- Filtrer ces 500 ml d'eau au travers de filtres Millipore 2,5 cm, 0,8 μ .
- Stocker ces filtres dans des tubes à essai.
- Placer ces filtres dans des erlenmeyers préalablement lavés à l'acide fluorhydrique 1 % et rincés à l'eau distillée.
- Au laboratoire, ajouter à chaque erlenmeyer 16 ml d'eau de mer filtrée ou une vingtaine de ml d'eau distillée, et 8 ml de persulfate de potassium à 5 % (5 g. de $S_2O_8K_2$ dissous dans 100 ml d'eau distillée).
- Couvrir ces erlenmeyers à l'aide d'un petit bécber.
- Placer ces erlenmeyers dans la "cocotte minute" contenant suffisamment d'eau, et fermer la "cocotte minute".
- Chauffer pendant 1 heure.
- Puis retirer les erlenmeyers et laisser refroidir après les avoir bouchés.
- Compléter à 50 ml par de l'eau distillée.
- Verser ces 50 ml de solution dans les flacons "phosphate".
- Doser ces échantillons comme les échantillons d'eau de mer au spectrophotocolorimètre, après addition du mélange "réagissant" à l'acide ascorbique. Le terme correctif est obtenu en traitant deux filtres vierges comme précédemment.

Calcul.

Soit k le coefficient d'étalonnage du phosphate, q la quantité d'eau effectivement filtrée, la concentration C du phosphore contenu dans les particules en suspension dans 1 litre d'eau de mer est :

$$C \left(\frac{\mu\text{atg/l}}{\text{ml}} \right) = \frac{k \cdot 50}{q} \cdot E_c \cdot 10^3 \quad (k = 0,005 \text{ cuve de } 10 \text{ cm})$$

.../...

$E_c \cdot 10^3$ étant l'extension corrigée due au développement de la couleur par le mélange "réagissant".

q	500	400	350	300	250	200
C	10,0005	10,00062	10,00072	10,00083	0,001	0,0012

DETERMINATION DES TENEURS EN CHLOROPHYLLE "A" ET EN PHEOPIGMENTS.

1 - A bord du "VAUBAN".

- Après la station hydrologique, prélever l'eau de mer pour filtration à l'aide des bouteilles NISKIN (sans le cadre à thermomètres) aux mêmes immersions qu'à la station hydrologique (8 prélèvements au maximum) en une ou deux palanquées (dans 1,5 ou 2 x 1,5 litre d'eau de mer).

- Vider dans les bidons plastique l'eau des bouteilles en ouvrant (main gantée) le clapet de fermeture inférieur des bouteilles au-dessus d'un entonnoir.

- Ajouter à chaque bidon 2-3 gouttes de solution de carbonate de magnésium à 1 % avec un compte-goutte et agiter (une pincée de 120 mg au maximum d'après SOURNIA).

- Filtrer l'eau de chaque bidon à travers un filtre Millipore 0,45 μ sous vide partiel (30-40 mm de mercure).

- Plier à l'aide de pinces Millipore et d'un batonnet "Wood applicator" chaque filtre et le placer dans un tube numéroté plastique ou verre (ne pas toucher les filtres avec les doigts).

- Stocker les tubes dans une boîte étanche à la lumière, contenant du silicagel dans le fond recouvert d'une feuille de papier.

- Placer cette boîte dans la chambre froide et, quand elle est pleine de tubes, recouvrir ceux-ci d'une feuille de papier de protection, et stocker les boîtes dans le congélateur du bord, puis dans celui du laboratoire à terre.

2 - Au laboratoire à terre.

- Avant une série journalière de détermination spectrophotométrique (24 échantillons par exemple analysables en 3 heures environ), préparer 250 ml d'acétone à 90 % (pipeter 25 ml d'eau déminéralisée les verser dans un ballon jaugé de 250 ml et compléter avec de l'acétone pour spectrophotométrie).

- Ajouter à chaque tube contenant 1 filtre 6 ml d'acétone à 90 % à l'aide d'une burette à piston Metrohm 20 ml.

- Boucher immédiatement les tubes à l'aide d'un bouchon en polyéthylène et agiter vigoureusement.

- Placer ces tubes dans une boîte étanche à la lumière que l'on met au réfrigérateur (10°C) pendant 15 à 20 heures.

- Agiter les tubes une seconde fois une heure ou deux après leur mise en réfrigérateur.

- Après 15 - 20 heures à l'obscurité totale, placer les tubes (par série de 12) dans les godets de la Centrifugeuse (ces godets contenant un coussinet d'eau) et centrifuger à 5.000 tours/minute pendant 20 minutes.

- Faire les mesures spectrophotométriques à l'aide des cuves de 5 ml (trajet optique 10 cm) en utilisant les porte-cuves spéciaux.

--Remplir la cuve de référence d'acétone à 90 % et les 3 autres cuves de mesure d'extraits acétoniques.

- Faire les lectures à 750 et 665 nm (en fait, afficher 752 & 667) et 430 mμ, seulement aux stations choisies comme stations témoins.

- Acidifier les échantillons où 665.0 > 0.100 en ajoutant 1 goutte d'acide chlorhydrique à 5 %.

- Bien agiter et attendre 4-5 minutes avant de faire les lectures à 665 et 750 nm (c'est-à-dire 667 & 752 nm).

- Dans toutes ces opérations, exposer le moins possible les échantillons à la lumière directe.

3 - Calcul des concentrations.

(1) D'après les formules de LORENZEN : $\frac{16,02 E}{q}$ pour 6 ml) soit "665 o" & "665 a" les extinctions lues corrigées de "750 o" & "750 a" avant et après acidification.

On a :

$$\text{Chl "a" active (mg/m}^3) = \frac{26,7 ("665 \text{ o}" - "665 \text{ a}") \times 7}{q \times 10} = \frac{18,69}{q} (E)$$

$$\text{Phéopigments (mg/m}^3) = \frac{26,7 (1,7 \times "665 \text{ a}" - "665 \text{ o}") \times 7}{q \times 10} = \frac{18,69}{q} (E)$$

où q est la quantité d'eau réellement filtrée en litre.

.../...

(2) D'après la formule provenant de SCOR - UNESCO (1966)

On admet qu'une extinction de 0,089 31,663 $\mu\mu$, correspond à une concentration de 1 g de chlorophylle dans 1 litre d'acétone à 90 %, lecture faite en cuve de 1 cm.

D'où, en admettant que la différence entre les lectures à 665 $\mu\mu$ et 663 $\mu\mu$ est de 2 % environ, le pic chlorophyllien étant à 663 $\mu\mu$, on peut calculer la quantité approximative de chlorophylle "a" active + dégradée :

$$\text{Chl "a"} = \frac{(665 \text{ o}) + 2 \%}{0,089 \text{ 31} \times 10 \times q} = \quad (\text{mg/m}^3)$$

où q est la quantité d'eau filtrée en litre.

(3) Pour obtenir "450 o", l'extinction corrigée à 430 $\mu\mu$, retrancher à la lecture à 430 $\mu\mu$, 3 fois celle faite à 750 $\mu\mu$

D'où le rapport $\frac{\text{"430 o"}}{\text{"665 o"}}$

Mesures en cuve de 10 cm avec 7 ml d'acétone

(1) D'après LORENZEN $(\frac{16,2}{q})$

q	3,0	2,0	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	9,0
Coeff.	5,40	8,10	10,80	11,57	12,46	13,50	14,72	16,2	16,0

(2) D'après STEELE et BAIRET $(\frac{6,72}{q})$

q	3,0	2,0	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	9,00
Coeff.	2,24	3,36	4,48	4,80	5,17	5,60	6,11	6,72	7,47

SCHEMA DE DEPOUILLEMENT D'UNE CROISIERE

- 1 - Effectuer toutes les analyses.
- 2 - Corrections thermométriques.
- 3 - Ligne filée. Adoption d'une ligne. Critique.
- 4 - Détermination des profondeurs réelles.
- 5 - Remplir la feuille "sommaire des résultats".
- 6 - Tracer les courbes T-Z bathy, T-Z station, T-S, T-O₂,
T-PO₄, T-NO₃, station par station.
- 7 - Etude critique de chaque courbe et adoption de la meilleure
courbe d'après la précédente et la suivante. Adoption de
points fictifs de T-S permettant de préciser la courbe
en vue N.O.D.C. (calculs dynamiques).
- 8 - Construction des coupes verticales de distribution en fonc-
tion de la profondeur d'après ces courbes (T, S, σ_t, O₂,
PO₄, NO₃) d'après N.O.D.C.
- 9 - Remplir les feuilles N.O.D.C. (Z, T, S, O₂, PO₄, NO₃) avec
les points fictifs.
- 10 - Eventuellement corrélation PO₄ - O₂, NO₃ - PO₄.
- 11 - Mise en page des résultats pour être tapés sur stencils.
- 12 - Tirage local des résultats.
- 13 - Remplir les feuilles pour le programme STAND.

A R C H I V E S D E J A P A R U E S

- N° 1 - PITON (B.), MAGNIER (Y.), CITEAU (J.) - Septembre 1971.
SORTIES BLOOMS 71 - Résultats des observations physico-chimiques en Baie d'Ampasindava. 4 p., 1 fig. ht., 21 p. ht.
- N° 2 - CROSNIER (A.) - Décembre 1971.
Résultats des chalutages effectués lors des sorties 4-71 et 7-71 du "Vauban" les 4 et 5 mars, les 14 et 15 avril 1971. 1 p., 2 fig. ht., 11 p. ht.
- N° 3 - CHABANNE (J.), PLANTE (R.) - Février 1972.
Quelques données biologiques sur les penaeides de la côte ouest de Madagascar à partir des échantillons des prises commerciales. 33 p., 6 fig.
- N° 4 - MARCILLE (J.) - Avril 1972.
Aperçu sur la pêche des thonidés dans l'ouest de l'Océan Indien. 12 p., 6 fig. ht.
- N° 5 - FRONTIER (S.) - Mai 1972.
Récoltes de zooplancton effectuées par le Centre ORSTOM de Nosy-Bé entre mars 1963 et avril 1972. 196 p., 22 fig. ht.
- N° 6 - CROSNIER (A.) - Septembre 1972.
Résultats des chalutages effectués avec le "VAUBAN" les 17, 19 et 20 janvier 1972. 8 p., 1 fig. ht.
- N° 7 - CROSNIER (A.) - Décembre 1972.
Résultats des chalutages profonds effectués avec le "VAUBAN" du 12 au 15 septembre 1972. 18 p., 1 fig. ht.
- N° 8 - PRIVE (M.) - Mars 1973.
Activités du Service Technico-Scientifique. 14 p., 16 fig. ht.
- N° 9 - CROSNIER (A.) - Novembre 1972.
Résultats des chalutages profonds effectués avec le "VAUBAN", au large de Majunga les 7 et 8 novembre 1972. 9 p. + 1 fig. ht.
- N°10 - CROSNIER (A.) - Avril 1973.
Résultats chalutages sorties 5-73 et 6-73 du "Vauban" février-mars Tuléar-Fort-Dauphin et mars Diégo-Suarez. 23 p., 3 fig. ht.
- N°11 - MARCILLE (J.) - Avril 1973.
Prospection crevetteière effectuée en Baie d'Antongil par le N.O. VAUBAN du 2 au 6 avril 1973. 4 p., 2 p. ht. + 1 carte annexe.
- N°12 - STEQUERT (B.), POULAIN (J.F.) - Août 1973.
Compte-rendu de la campagne "COMORES" 09-73. 15 p., 6 fig. ht., 1 p. ht.