

# DOSAGE DE L'OXYGENE DISSOUS

Thierry MOUTIN

Centre d'Océanologie de Marseille, Campus de Luminy, 13288 Marseille cédex 9

## Introduction :

La méthode utilisée pour le dosage de l'oxygène dissous est la méthode de Winkler, modifiée par Carpenter (1965) et Carritt & Carpenter (1966). Le principe du dosage est de former un précipité de manganèse (Mn II) et de l'oxyder par l'oxygène dissous (Mn III et Mn IV). En milieu acide et en présence d'iodure, le manganèse est réduit, ce qui libère de l'iode. L'iode est alors titré par le thiosulfate. Le protocole expérimental suivi est décrit par Culberson (1991).

## Mode opératoire :

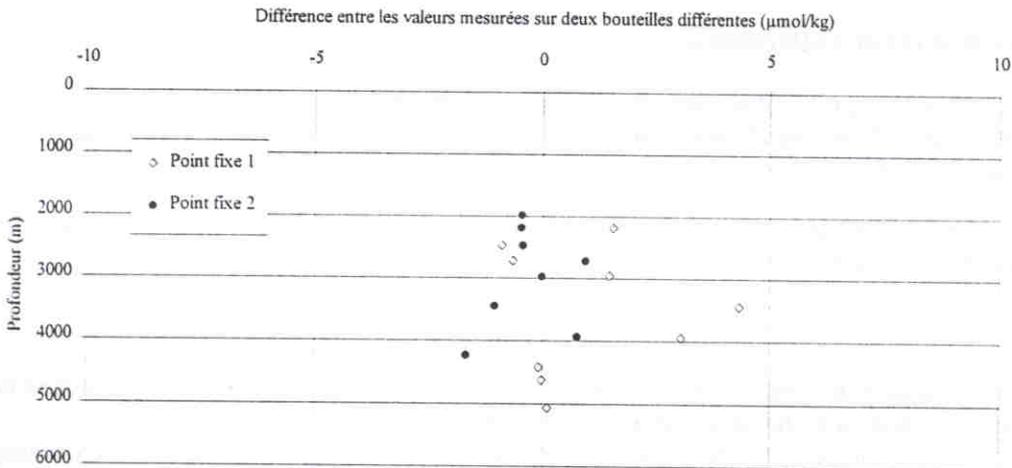
Pour chaque série de 24 dosages, une détermination du blanc et quatre étalonnages de la solution de thiosulfate ont été réalisés. L'iodate utilisé pour l'étalonnage du thiosulfate a été calibré par rapport à l'iodate CSK (Wako Chemicals GmbH).

Remarque : Les flacons et burettes utilisés ont été calibrés. Il a été pris en compte l'effet du facteur de poussée (différence de pesée à l'air et sous vide) et l'effet de la température (expansion du verre avec la température) sur le volume des flacons d'échantillonnage.

## Variabilité :

La variabilité intra-bouteille a été évaluée en effectuant 10 prélèvements sur une bouteille Niskin suivis de 10 analyses. L'intervalle de confiance (moyenne  $\pm$  tS<sub>m</sub>) obtenu avec p = 0.01 est  $197.5 \pm 1.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ , ce qui correspond à  $4.523 \pm 0.032 \text{ ml.l}^{-1}$ .

La variabilité inter-bouteille a été évaluée en effectuant deux prélèvements suivis de deux analyses lors des palanquées profondes des deux points fixes (Point fixe 1 : 5° S; Point fixe 2 : 16° S). Les résultats sont présentés ci-dessous.



## Expression des résultats :

$$[\text{O}_2] (\text{moles.l}^{-1}) = C_{\text{thio}}(V_{\text{thio}} - b)/(4*(Vf(t)-(v_1 + v_2))) - (10^3*5,3 \cdot 10^{-8})/(Vf(t)-(v_1 + v_2))$$

avec :

- V<sub>thio</sub> : volume de thiosulfate utilisé pour doser un échantillon (ml)
- Vf(t) : volume d'eau de mer prélevé (ml) à la température de prélèvement.  
 $Vf(t) = (Vf(20^\circ\text{C}) * (1 + \alpha_v * (t - 20))) * f$  avec  $\alpha_v = 1,0 \cdot 10^{-5}$  (facteur d'expansion thermique pour du verre borosilicaté) et  $f=1.00105$  (facteur de "poussée").
- C<sub>thio</sub> : concentration du thiosulfate ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
- b : volume du blanc réactifs (ml)

$-v_1 + v_2$  : volume des réactifs 1 et 2 (1,4 ml) déplaçant un volume équivalent d'eau de mer lors de la fermeture des flacons. L'addition ultérieure d'acide ne produit pas de dilution car il remplace un volume équivalent d'eau exempte d'oxygène.

$-5,3 \cdot 10^{-8}$  : moles d'oxygène apportées par les réactifs. D'après Murray *et al.* (1968), la solubilité de l'oxygène dans une atmosphère de pression partielle d'O<sub>2</sub> égale à 0,2080 est égale à :

1,67 ml d'O<sub>2</sub> à STP.l<sup>-1</sup> pour MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 600 g.l<sup>-1</sup>  
0,040 ml d'O<sub>2</sub> à STP.l<sup>-1</sup> pour NaI 600 g.l<sup>-1</sup> et NaOH 320 g.l<sup>-1</sup>.

L'addition de  $v_1$  ml de réactif 1 et  $v_2$  ml de réactif 2 conduit à un apport d'O<sub>2</sub> égal à  $(v_1 \cdot 1,67 + v_2 \cdot 0,04)/1000$  ml d'O<sub>2</sub> à STP, c'est à dire  $(v_1 \cdot 1,67 + v_2 \cdot 0,04)/(1000 \cdot 22391)$  moles d'oxygène. Dans notre cas,  $v_1 = v_2 = 0,7$  ml, la quantité d'oxygène apportée par les réactifs est de  $5,3 \cdot 10^{-8}$  moles.

#### Conversion en d'autres unités :

$$\begin{aligned} [\text{O}_2] \text{ (ml.l}^{-1}\text{)} &= [\text{O}_2] \text{ (moles.l}^{-1}\text{)} \cdot 22391 \\ [\text{O}_2] \text{ (}\mu\text{mol.kg}^{-1}\text{)} &= [\text{O}_2] \text{ (ml.l}^{-1}\text{)} \cdot 44,660 / \rho(\text{S}, \theta(\text{S}, \text{t}, \text{p}, 0), 0) \\ [\text{O}_2] \text{ (}\mu\text{mol.kg}^{-1}\text{)} &= [\text{O}_2] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} \cdot 10^6 / \rho(\text{S}, \theta(\text{S}, \text{t}, \text{p}, 0), 0) \end{aligned}$$

-22391 : Dans les conditions normales de température et de pression ( $t=0$  °C et  $p=1$ atm), la masse volumique de l'oxygène est de 1,429 g.l<sup>-1</sup> (Handbook of chemistry and physics). Une mole d'oxygène pèse 31,997 g et occupe donc un volume de 22391 ml.

$-44,660 = 1000/(31,997/1,429)$

$-\rho(\text{S}, \theta(\text{S}, \text{t}, \text{p}, 0), 0)$  est la masse volumique de l'eau de mer à la pression atmosphérique. Elle dépend de la salinité S et de la température potentielle  $\theta$ .

L'unité utilisée dans les tableaux de résultats est l'unité recommandée internationalement : le  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ . Pour vérifier que la conversion d'unité de ml.l<sup>-1</sup> à  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$  est correctement effectuée, il est possible d'utiliser le tableau suivant extrait de Culberson (1991) après modification.

| $\theta(\text{S}, \text{t}, \text{p}, 0)$ (°C) | Salinité | $\rho(\text{S}, \theta(\text{S}, \text{t}, \text{p}, 0), 0)$ | Oxygène dissous    |                         |
|--|----------|--|--------------------|-------------------------|
|  |          |  | ml.l <sup>-1</sup> | $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ |
| 10.78  | 35.298   | 1.02712595   | 3.3738             | 146.69                  |
| 2.19   | 34.915   | 1.02788823   | 6.1839             | 268.68                  |

#### Détermination de la valeur à saturation :

Le calcul de la valeur à saturation ( $[\text{O}_2]_S$  en  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) est effectué à partir de la valeur de la température potentielle ( $\theta$  en degré Kelvin) et de la salinité (S) selon l'équation empirique de Benson & Krause (1984) comme le recommande Millero (in UNESCO, 1986).

$$[\text{O}_2]_S = \exp \{ -135.29996 + 1.572288 * (10^5 / \theta) - 6.637149 * (10^7 / \theta^2) + 1.243678 * (10^{10} / \theta^3) - 8.621061 * (10^{10} / \theta^4) - S * (0.020573 - 12.142 / \theta + 2363.1 / \theta^2) \}$$

#### Références :

- Benson, B.B., & D. Krause, Jr. 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in fresh water and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 620-632.
- Carpenter, J.H. 1965. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 135-140.
- Carpenter, J.H. 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 141-143.
- Carritt, D.E. & J.H. Carpenter. 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, 286-318.
- Culberson, C.H. 1991. WHP Operations and Methods, Dissolved Oxygen. WHP Office Report WHPO 91-1. WOCE Report No. 68/91. Woods Hole, Mass., USA.
- Murray, C.N., Riley J.P. & T.R.S. Wilson. 1968. The solubility of oxygen in Winkler reagents used for the determination of dissolved oxygen. *Deep-Sea Res.*, 15, 237-238.
- UNESCO, 1986. Progress on oceanographic tables and standards 1983-1986 : work and recommendations of the UNESCO/SCOR/ICES/IAPSO Joint Panel. *Unesco Technical papers in marine science*, n° 50, 59 p.