

METHODES SIMPLES DE DETERMINATION DU CO₂ TOTAL
ET DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS EN EAU SAUMATRE

par

L. LEMASSON¹ et J. PAGES¹

R E S U M E

Le CO₂ total d'une eau saumâtre (Lagune Ebrié) est déterminé de façon simplifiée par dégazage, piégeage du CO₂ dans une solution de soude dont la conductivité varie en fonction de la quantité du CO₂ piégé. Une relation CO₂ vs salinité a pu être déduite, qui est voisine de celle déduite des mesures de CO₂ à partir de l'alcalinité.

Le C organique dissous (COD) est déterminé à l'aide d'un analyseur CHN, après évaporation d'un volume d'échantillon (0,5 ml) précédemment acidifié. Le coefficient de variation, pour les valeurs de COD rencontrées en lagune, est voisin de 10%.

A B S T R A C T

Total CO₂ of a brackish water (Ebrié Lagoon) is measured with a simple method: degassing and trapping CO₂ in NaOH solution, the conductivity of which is a function of the trapped CO₂ quantity. A relation CO₂ vs salinity is deduced; it is nearly the same as the one deduced from CO₂ measurements performed from alkalinity.

Dissolved organic C is evaluated with a CHN analyser by evaporating 0.5 ml of acidified sample. Variation coefficient is near 10% for the lagoon values.

¹ Centre de Recherches Océanographiques - B.P. V 18 - ABIDJAN (Côte d'Ivoire)
Adresse actuelle : Antenne ORSTOM - Station INRA, Avenue de Corzent, 74200
THONON (France)

I - MESURE DU CO₂ TOTAL EN EAU SAUMATRE

1 - INTRODUCTION

Lorsque l'on évalue la production primaire par la méthode au ¹⁴C il est nécessaire de connaître la teneur en CO₂ du milieu ; cette concentration varie peu pour les eaux de mer du large (75 à 100 mg l⁻¹) et pour la méthode au ¹⁴C on utilise généralement pour la mer la valeur de 90 mg l⁻¹ (Steeman-Nielsen *et al.*, 1957). Le CO₂ total varie en fait largement avec la salinité dans les eaux saumâtres, et en particulier dans les eaux lagunaires où les apports d'eaux continentales peuvent abaisser le pH. Dans les eaux saumâtres de la lagune Ebrié où la salinité peut varier de 0 à 35‰, où les communautés phytoplanctoniques très denses peuvent faire varier notablement au cours de la journée la quantité totale de CO₂ du milieu et où les apports externes (eaux océaniques par le jeu des marées, eaux douces continentales, effluents industriels et domestiques) peuvent faire varier le pH et déplacer l'équilibre des carbonates, il est indispensable de connaître la teneur réelle en CO₂ total du milieu.

La méthode classique consiste à mesurer l'alcalinité, la salinité, la température et le pH, et par un calcul assez compliqué on en déduit le CO₂ total. Mais la présence d'acides humiques rend la méthode assez incertaine (Nygaard, 1965), et, dans les eaux saumâtres où les conditions physiques peuvent varier rapidement au cours de la journée il n'est plus possible d'utiliser une valeur standard. Il est donc indispensable pour avoir les valeurs réelles de CO₂ total de faire des mesures directes dès que l'on se trouve dans des conditions hydrologiques particulières ; dans le cas présent ces déterminations ont pu être comparées aux valeurs déduites des mesures d'alcalinité faites précédemment (Varlet, 1978).

La méthode utilisée en lagune permet d'évaluer rapidement la concentration en CO₂, et est basée sur la mesure de la conductivité ; elle est dérivée de la méthode de Subba Rao (1965) et de Ganf et Millburn (1971).

2 - METHODE

- Principe :

On acidifie un volume connu d'échantillon pour provoquer le dégagement du CO₂. Un courant d'air exempt de CO₂ entraîne le gaz carbonique libéré qui est piégé dans une solution de soude. On mesure ensuite les variations de conductivité de cette solution qui sont fonction de la quantité de CO₂ piégée, par rapport à la conductivité d'une solution de soude de titre connu. Une courbe d'étalonnage permet de transformer les valeurs de conductivité en CO₂ total.

- Mode opératoire :

1 - L'échantillon est acidifié par l'acide orthophosphorique concentré (0,5 ml pour 100 ml d'échantillon) ; l'échantillonnage avait été effectué, lors du prélèvement, à partir d'une eau tamisée sur une soie de maille de 200 µm.

2 - L'entraînement du gaz carbonique se fait par barbotage d'air dépourvu de CO₂ (un flacon-laveur avec une lessive soude concentrée est placée au début du circuit).

3 - On piège le CO₂ libéré dans une solution de soude de titre connu, sans carbonate.

4 - On mesure ensuite la conductivité de la solution de soude.

- Volume de la solution de piégeage : 100 ml.

- Durée du barbotage : 30 minutes, mais cette durée peut être réduite très certainement.

- L'acide est introduit à l'aide d'une seringue (pour éviter tout contact avec le CO₂ atmosphérique, et les fuites de CO₂ au moment de l'addition d'acide).

- Matériel (Fig.1) :

- . 1 petit compresseur, type "bulleur d'aquarium"
- . 1 cellule de conductivité
- . verrerie : éprouvettes graduées, flacons laveurs, seringue.

Ne possédant pas de cellule de conductivité, nous avons utilisé un salinomètre (type AUTO-LAB du CSIRO) dont le principe est basé sur la mesure de la conductivité de l'eau de mer.

- Produits chimiques :

- . Soude 0,005 N préparée à partir d'eau bi-distillée et exempte de CO_2 .
- . Solution de carbonate pour l'étalonnage (0,2437 g de Na_2CO_3 pour 500 ml) que l'on diluera pour avoir différentes concentrations.

- Mesure et étalonnage :

On fait une mesure (en double) de la conductivité de la solution de soude 0,005 N, solution identique à celle dans laquelle on a piégé le CO_2 , ceci pour éliminer l'erreur introduite par un carbonatage éventuel de la soude.

On effectue ensuite la mesure avec la solution de piégeage. La différence entre les deux lectures permet avec la droite d'étalonnage d'avoir la concentration de CO_2 .

La droite d'étalonnage est tracée à partir de solutions connues de carbonate de sodium ; l'influence du barbotage et l'éventualité d'une pollution due à celui-ci a été testée en faisant d'une part la mesure directe sur la solution de carbonate, et d'autre part en acidifiant la solution de carbonate et en piégeant dans la soude. Le rendement est voisin de 100%.

3 - RESULTATS

Il n'a pas été possible faute de temps de faire une étude de la précision ni de faire des mesures en parallèle avec la méthode utilisant l'alcalinité.

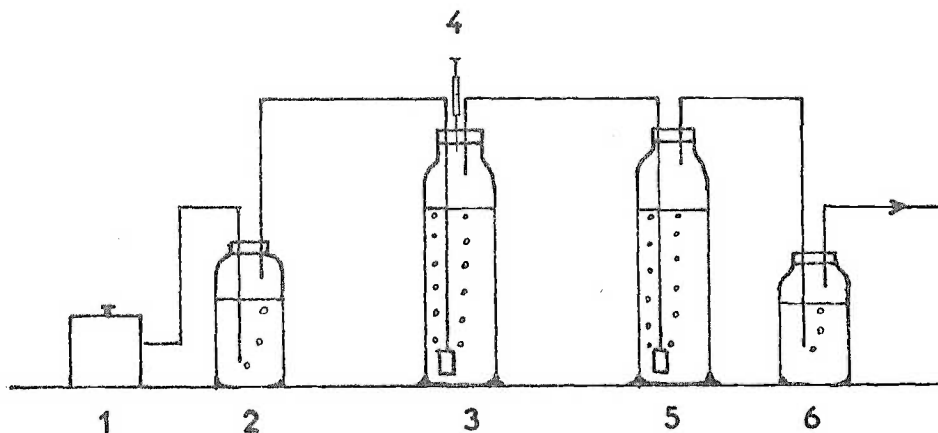


Fig.1 - 1 : Compresseur, type "bulleur d'aquarium" ;
2 : Flacon-laveur (lessive de soude) pour piéger le CO_2 de l'air ;
3 : Eprouvette graduée contenant l'échantillon qui est dégazé après acidification ; un diffuseur (type "sucre" pour aquarium) permet un meilleur barbotage de l'air et un entraînement plus rapide du CO_2 ;
4 : Seringue contenant l'acide ;
5 : Eprouvette pour le piégeage du CO_2 dégazé dans la soude 0,005 N. Le piégeage est amélioré par un diffuseur ;
6 : Témoin (l'eau de chaux ne doit pas se troubler).

Cependant une vérification indirecte a pu être faite grâce aux mesures de Varlet (1978, et communication personnelle) effectuées précédemment en lagune.

Nous avons mesuré par notre méthode le CO₂ total d'eaux dont la salinité naturelle variait de 0 à 35% (eau de mer prélevée au large d'Abidjan). Une relation a pu être déduite entre le CO₂ total et la salinité :

$$(1) \text{ CO}_2 = 1,646 \cdot \text{S}\% + 27,11$$

avec : $r = 0,83$ pour $n = 80$; CO₂ est en mg l⁻¹

La relation déduite des mesures de l'alcalinité totale (Varlet, 1978) est très voisine de la précédente :

$$(2) \text{ CO}_2 = 1,644 \cdot \text{S}\% + 26,4$$

Pour une eau de mer à 35‰, avec (1) on obtient 84,7 mg l⁻¹ CO₂ et avec (2) on a 83,9 mg l⁻¹, soit une erreur relative de 1% ce qui est très faible. Les pentes des deux droites de régression sont pratiquement égales ; cependant il faut remarquer que :

a) - La dispersion est d'autant plus forte que la salinité est plus faible : pour les salinités inférieures à 5‰ la dispersion des points est importante.

b) - L'intervalle de confiance (à 95%) de la droite de régression est, du fait de la dispersion, important pour une salinité de 15‰, la concentration moyenne de CO₂ est comprise entre 45,6 et 56,4 mg l⁻¹ CO₂. Mais pour une mesure isolée (à 15‰ par exemple) l'intervalle de confiance est évidemment beaucoup plus important et va de 7,9 à 94,1 mg l⁻¹. Il n'est donc pas question d'utiliser la droite de régression pour déterminer une teneur en CO₂.

- Précision :

La précision de la méthode n'a pas été évaluée à partir de mesures effectuées spécialement dans ce but, mais à partir de résultats de routine, en utilisant des séries de mesures faites en double ($n_1 = 18$) et en triple ($n_2 = 2$) qui couvrent une gamme de valeurs allant de 14 à 98 mg l⁻¹ CO₂.

Toutes les variances sont homogènes (Test de Cochran) ce qui est surprenant ; il n'est malheureusement pas possible de faire une analyse de variance avec les données dont on dispose.

On peut alors calculer l'écart-type intra-classe :

$$\sigma = 4,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_2$$

pour 22 degrés de liberté et un niveau de confiance à 95%. Cette valeur qui paraît élevée pour les faibles valeurs de CO₂ (Coeff. de variation : 26%) est très acceptable pour les fortes valeurs ($C_v = 4\%$ pour 98 mg l⁻¹). Cet écart-type est vraisemblablement sur-estimé pour les faibles valeurs de CO₂, l'essentiel des données utilisées dans le calcul se situant au-dessus de 30 mg l⁻¹.

4 - CONCLUSION

Pour l'évaluation de la production primaire par le ¹⁴C dans les eaux côtières et les lagunes d'eau saumâtre, la teneur en CO₂ du milieu doit être déterminée directement, la relation CO₂ total - S% étant insuffisante pour avoir une bonne approximation de la teneur en CO₂. La méthode décrite ci-dessus permet, par sa simplicité, une évaluation du CO₂ dans tous les cas où on est en présence d'eaux où les concentrations en CO₂ sont susceptibles de varier (eaux saumâtres, eaux eutrophes où les variations diurnes de gaz carbonique peuvent être très importantes).

II - MESURE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS EN EAU SAUMATRE

1 - INTRODUCTION

Les analyses du carbone organique dissous (COD) se font en général par la méthode de Menzel et Vaccaro (1964) qui nécessite un appareillage relativement compliqué (ampoules à sceller, analyseur IR ...). Aussi l'idée est-elle venue d'utiliser l'analyseur CHN qui comporte le système d'oxydation, la séparation des phases gazeuses et la mesure des concentrations de CO₂ (qui se fait par mesure de la conductivité thermique dans le cas de l'analyseur CHN Hewlett-Packard 185 B).

2 - METHODE

La méthode décrite ci-dessous a été appliquée aux eaux saumâtres de la lagune Ebrié dont les concentrations en COD sont environ 10 fois plus élevées qu'en mer. Les échantillons sont recueillis après filtration sur filtre de fibre de verre Gelman pré-grillés à 400°C, de porosité voisine de 0,5 µm. Des nacelles d'aluminium sont lavées, rincées à l'alcool et à l'eau bi-distillée, puis séchées à l'étuve à l'abri de la poussière. Dans chaque nacelle on met, à l'aide d'une pipette Eppendorf, un volume de 0,5 ml de l'échantillon à analyser ; on acidifie avec une micro-goutte de PO₄H₃ concentré pur pour chasser le CO₂ des carbonates, et on évapore à 60°C à l'étuve. Les nacelles sont ensuite passées à l'analyseur CHN.

Nota : Des précautions doivent être prises lorsque la salinité est supérieure à 15‰ : lors de l'évaporation le sel cristallise dans la nacelle et a parfois tendance à s'échapper de celle-ci, entraînant du carbone organique ; on fera évaporer successivement, dans la nacelle, des volumes plus petits.

L'évaporation doit se faire à l'abri de la poussière, les contaminations extérieures étant la première cause d'erreur. On recouvrira donc les nacelles pendant l'évaporation par une feuille de papier d'aluminium.

3 - RESULTATS

3.1. DETERMINATION DU VOLUME OPTIMUM

Des essais ont été faits avec différents volumes évaporés allant de 0,1 à 1 ml. Il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus avec des volumes supérieurs ou égaux à 500 μ l. Néanmoins vu la capacité réduite des nacelles, on ne peut faire évaporer plus de 100 μ l à la fois, ce qui nécessite d'attendre que les 100 μ l précédents soient évaporés avant d'injecter le volume suivant. Pour éviter un allongement trop important de la durée de la manipulation, nous avons donc adopté un volume total à évaporer de 500 μ l.

3.2. ACIDIFICATION

Une seule expérimentation a porté sur les essais d'acidification ; un même échantillon a été sous-échantillonné en 15 nacelles avec un volume évaporé de 500 μ l à 60°C.

- a) - une série de 5 nacelles n'a pas été acidifiée
- b) - une série de 5 nacelles a été acidifiée avec une micro-goutte de ClH concentré pur par nacelle
- c) - une série de 5 nacelles a été acidifiée avec une micro-goutte de PO₄H₃ concentré pur par nacelle.

On observe une différence significative entre les deux acidifications, l'acide phosphorique donnant des résultats un peu plus faibles ; le PO₄H₃ a donc été adopté par la suite en ajoutant dans chaque flacon une quantité d'acide permettant d'atteindre un pH = 2.

La série non acidifiée donne, résultat prévisible des résultats près de deux fois plus élevés correspondant à une partie du CO₂ de l'eau.

Remarques :

- a) - L'acidification entraîne un fort accroissement de la quantité d'azote organique mesuré par cette méthode, lorsque l'on acidifie directement dans la nacelle. Lorsque les échantillons ne sont pas acidifiés l'azote organique n'est pas détectable, l'azote organique dissous étant de l'ordre du bruit