

REMARQUES SUR L'EMPLOI D'UNE SERINGUE
COMME APPAREIL DE PRELEVEMENT
EN VUE D'ETUDIER LA TENEUR EN OXYGENE
DISSOUS DE L'EAU DE MER

par

R. GILET

Le prélèvement d'eau en vue de l'étude de sa teneur en oxygène dissous a été effectué à l'aide d'une seringue par divers auteurs. Mais tandis que KROGH (1935) et FOX and WINGFIELD (1938) ont utilisé ce type de prélèvement pour travailler sur des échantillons de faible volume, à ma connaissance seul KAJ BERG (1943) a employé une seringue dans des conditions comparables à celles où je dois travailler.

Il s'agit en effet pour moi d'étudier la teneur en oxygène dissous de l'eau phytale, c'est-à-dire l'eau qui baigne les végétaux marins (GILET-1955) et ceux-ci interdisent l'emploi des appareils à renversement habituellement utilisés au prélèvement d'eau en Océanographie.

I) - Matériel utilisé : Appliquant la méthode de WINKLER telle que l'ont recommandée JACOBSEN ROBINSON and THOMPSON (1950), méthode qui requiert des échantillons de 250 cm³, j'ai envisagé d'utiliser une seringue de cette capacité. Une telle seringue comporte des parties métalliques (BROUARDEL et FAGE - 1954 p.87); c'est pourquoi j'ai préféré

opérer à l'aide d'une seringue de PRAVAZ toute en verre de 100 cm³ (ce qui est la plus grande capacité donnée à ce type de seringue). Chaque échantillon est prélevé en trois fractions. Un tube de polythène fixé à demeure sur l'embout de la seringue permet de faire écouler l'eau contre le fond de la bouteille à échantillon.

La seringue peut être maniée directement à la main ou être montée à l'aide de colliers sur une tige de laiton (I). Dans ce dernier cas, le piston, dont la course est limitée par une butée est tiré à distance par une cordelette. On peut ainsi prélever des échantillons à plusieurs mètres de profondeur.

II) - Qualité du prélèvement : Pour savoir si l'aspiration dans la seringue modifie ou non la teneur en oxygène dissous de l'eau prélevée, j'ai été conduit à faire l'expérience suivante (cf. tableau I): de l'eau de mer, en repos à la température du laboratoire depuis 24 heures, a été prélevée de deux façons:

1) par siphonage sous faible hauteur, ce qui constitue le procédé témoin renouvelé après chaque type d'aspiration à la seringue pour suivre l'évolution possible de l'eau du bac durant l'expérience.

2) au moyen de la seringue plongée dans l'eau étudiée et maniée à la main. Le tableau I donne pour chaque échantillon la durée moyenne d'une des trois aspirations et d'un des trois refoulements.

Cette expérience montre que la manière de tirer le piston peut avoir de grosses répercussions sur la teneur en oxygène dissous, la décompression crée par une vive aspiration permettant aux gaz dissous de s'échapper de l'eau (cf. tableau I, prises 21 à 26). Si l'on tire lentement le piston, les échantillons sont acceptables (cf. tableau I, prises 13 à 18).

Cependant il est difficile de savoir si l'erreur de décompression a été réduite suffisamment, surtout pour une eau sursaturée

qui tend à perdre son oxygène. Cette cause d'erreur suffirait d'ailleurs à expliquer, dans mon dernier travail, les écarts extrêmes entre les prises caractérisant un même état d'un milieu étudié (GILET - 1955).

Par contre, la durée de l'injection de l'eau de la seringue dans les bouteilles à prélèvement ne semble avoir aucun effet.

Le tableau 2 donne les résultats d'une expérience analogue à celle résumée dans le tableau I mais où l'eau étudiée avait été appauvrie en oxygène par la présence depuis 24 heures de Ciona intestinalis L. (Ascidiacea). Dans cette deuxième expérience, le piston de la seringue a toujours été tiré lentement. Cette deuxième expérience montre que, dans le cas d'eau pauvre en oxygène dissous, l'emploi de la seringue est satisfaisant.

III) - Evolution de l'eau après son prélèvement: La nécessité d'opérer chaque prise en trois fractions sépare d'un intervalle de temps de quelques minutes l'extraction de l'eau du milieu étudié et la fixation de son oxygène dans la bouteille à échantillon. Durant ce temps, la température de l'eau varie si l'eau prélevée et l'air ne sont pas à la même température. C'est ainsi qu'après un prélèvement d'eau à 5° C réalisé au moyen de la seringue tenue à la main et dans une atmosphère à 20° C, l'eau dans la bouteille à échantillon prête à être fixée accusait une température de 9° C. A une telle augmentation de température correspond d'après les tables de FOX (1907) un abaissement maximum de 1,5 mg/l du degré de saturation en oxygène de l'eau.

mais l'effet de l'élévation de température sur la teneur en oxygène dissous d'une eau même légèrement sursaturée en ce gaz n'est pas immédiate. C'est ainsi que les échantillons d'eau de mer à 5° C, sursaturée en oxygène au moyen d'une pompe à air, qui avaient été prélevés et fixés dans une atmosphère à 5° C donnaient la même valeur en oxygène dissous que les échantillons de la même eau prélevés à la seringue dans une atmosphère à 20° C et portés de ce fait à 9° C.

L'expérience a été effectuée sur une eau de chlorinité 20,7 ‰ (2) de teneur en oxygène dissous 10,1 mg/l (saturation en oxygène d'une eau à 5° C de chlorinité 20‰ : 7,1 mg/l).

De plus je n'ai jamais rencontré un tel écart de température entre l'eau et l'air dans les conditions naturelles où j'ai travaillé jusqu'alors.

IV) - Capacité parasite:

a) Généralités : Le piston peut chasser le contenu du corps de la seringue mais n'intervient pas sur une capacité parasite : volume compris entre le fond du corps de la seringue et la base du piston, volume de l'embout de la seringue et surtout volume du tube de polyvinyle qui prolonge cet embout lors de mes prélèvements. Chaque remplissage aspire d'abord dans le corps de la seringue le contenu de la capacité parasite.

Dans la détermination de la capacité parasite, on peut opérer par pesée ou mieux par la méthode de FOX and WINGFIELD (1938) c'est à dire en titrant la quantité d'iode contenue dans la capacité parasite après remplissage et vidange de la seringue avec une solution titrée d'iode. La capacité parasite est de 4,56 cm³, soit environ 5% du volume total de la seringue que j'emploie.

Dans la partie expérimentale de l'étude de l'influence de cette capacité parasite et des moyens d'éviter qu'elle ne soit une cause d'erreur prépondérante, j'ai employé de l'eau douce ou de l'eau de mer colorées à la nigrosine. Au cours de mes expériences, les états de dilution de ces solutions colorées ont été comparées à l'électrocolorimètre tricellule universel de JOBIN et YVON, utilisé en absorption avec son écran 58 qui donne pour la nigrosine, la meilleure utilisation de cet appareil. Le tableau 3 montre que les densités optiques des dilutions d'une solution de nigrosine suivent la loi de BEER - LAMBERT.

b) homogénéisation dans le corps de la seringue : Pour vérifier si, dans le corps de la seringue, s'effectue un mélange parfait de l'eau qui se trouvait dans la capacité parasite et de l'eau aspirée, j'ai procédé à l'expérience suivante : j'ai rempli à 80 cm³ la seringue de 100 cm³ d'une solution mère de nigrosine et j'ai aspiré 20 cm³ d'eau pure. Immédiatement et sans agiter la seringue, j'ai chassé 20 cm³ du mélange obtenu dont j'ai mesuré la densité optique et, sans vider la seringue j'ai recommencé l'expérience plusieurs fois. Le tableau 4 montre qu'à chaque opération, l'homogénéisation s'est faite dans le corps de la seringue.

c) influence de la capacité parasite sur les prélèvements : Soit V le volume de la seringue, v la capacité parasite. On appellera K le rapport v/V.

Pour prélever de l'eau de mer non superficielle, on remplit en surface la capacité parasite avec de l'eau de surface et l'on descend ensuite l'appareil à la profondeur où l'on veut opérer le prélèvement d'eau à étudier.

Dans la première opération, on prélève une quantité A d'eau parasite de volume v et dont le titre sera désigné par a, puis une quantité B d'eau à étudier de volume V-v et dont le titre sera désigné par b. Le mélange A+B à la fin de l'opération est pratiquement homogène. Désignons par a₁ le titre de ce mélange.

$$\text{On a : } a_1 = \frac{av + b(V-v)}{V} = (a - b)K + b$$

On remonte la seringue, on pousse le piston; il reste donc dans la capacité parasite v une quantité A₁ d'eau de titre a₁ et on procède à une deuxième opération. On obtient un mélange A₁ + B qui d'après le calcul précédent (en remplaçant a par a₁) a pour titre :

$$a_2 = (a_1 - b)K + b = (a - b)K^2 + b$$

Un raisonnement par récurrence montre qu'au bout de n opérations le mélange obtenu a pour titre :

$$a_n = (a - b) K^n + b$$

Pour que le nombre n d'opérations soit suffisant, il suffit que l'erreur due à la capacité parasite $K^n(a - b)$ soit inférieure aux erreurs absolues de prélèvement et de titrage q .

En prenant $q = 0,032$ mg/l, erreur de titrage sur une eau voisine de la saturation d'après JACOBSEN ROBINSON and THOMSON (1950) et $D = 32$ mg/l (l'eau distillée à 0°C saturée en oxygène dissous contient 14,4 mg/l de ce gaz) il suffit d'effectuer avec la seringue que j'emploie deux opérations préliminaires à la première fraction du prélèvement.

d) Mélange de l'eau prélevée avec de l'eau étrangère au cours de la remontée de l'appareil : Les conclusions précédentes ne sont valables que s'il n'y a pas d'échange entre l'eau de la seringue et l'eau que traverse l'appareil lors de sa remontée. Aussi ai-je procédé à l'expérience suivante : le seringue, préalablement remplie d'eau de mer colorée à la nigrosine et à la même température que la mer à l'endroit et au moment de l'expérience, a été descendue à 4 mètres puis remontée. L'eau qu'elle contenait alors a été recueillie 5 cm³ par cm³. L'eau colorée initiale et l'eau de chacun des 5 cm³ de la seringue avaient la même densité optique au degré de précision de l'appareil JOUBIN et YVON dans cette expérience (0,5%). Il n'y avait donc pas eu de dilution, même dans le tube de polyvinyle, à ce degré de précision.

V) - Conclusion : La seringue est un appareil de prélèvement très utilisable et assez pratique pour l'étude de la teneur en oxygène dissous de l'eau phytale. Mais ce mode de prélèvement présente une erreur de décompression difficile à déterminer. De plus, la profondeur des milieux phytiaux qu'il permet d'étudier ne dépasse pratique-

ment pas quelques mètres. Au delà, et pour avoir de meilleurs prélèvements, il faudra s'adresser à une bouteille à clapet, type bouteille de FJARLIE (1953) modifiée en vue de ce travail spécial.

(1) Le montage de la seringue a été ingénieusement et soigneusement effectué grâce à M.DUVERT Directeur du Collège technique rue du Rempart Marseille par M.GRIER Professeur technique adjoint à cette école.

(2) Détermination P.MARS.

TABLEAU (I)

A	B	C	D	E	F
12	par siphonage			6,85	
13	à la seringue	19		6,80	} 0,11
14	" " "	17	17	6,69	
15	" " "	18	17	6,80	
16	" " "	14	8	6,80	} 0,06
18	" " "	18	8	6,74	
19	par siphonage	en 184 secondes		6,69	} 0,04
20	" "			6,73	
21	à la seringue	8	17	4,26	} 0,17
22	" " "	7	19	4,09	
23	" " "	7	15	4,11	
24	" " "	7	7	3,96	} 0,26
25	" " "	7	7	3,72	
26	" " "	7	5	3,98	
27	par siphonage			6,57	} 0,00
28	" "			6,57	

Légende du tableau (I) : A - N° Echantillon : B - Mode de prélèvement
 C - Temps moyen d'une des 3 aspirations, en secondes
 D - Temps moyen d'une des 3 injections en secondes .
 E - Teneur en O₂ en mg/l .
 F - Ecart maximum entre les prélèvements d'eau même type

TABLEAU (2)

N° Echantillon	Mode de prélèvement	Teneur en O_2 en mg/l	Ecart maximum entre prélèvements d'un même type
20	par siphonage	0,16	} 0,07
22	" "	0,09	
14	à la seringue	0,15	} 0,10
15	" " "	0,09	
16	" " "	0,05	

TABLEAU (3)

$U_0 = 100$; Ecran 58

N° de l'échantillon	Dilution	Densité optique calculée	Densité optique mesurée $U - U_0$
11	0	solution mère	72
12	4/5	58	57
13	2/3	48	49
14	4/7	41	42
15	1/2	36	38

TABLEAU (4)

$U_0 = 100$; Ecran 58

N° de l'échantillon	N° d'ordre de l'expérience	Densité optique calculée	Densité optique mesurée
solution mère	0	solution mère	58
16	1	46,4	46,5
17	2	37,1	37
18	3	29,7	30

B I B L I O G R A P H I E

BROUARDEL et FAGE

1954. Variations de la teneur en oxygène de l'eau au proche voisinage des sédiments. Deep-Sea Research vol. 1, n°2 p. 86-94.

FJARLIE R.L.I.

1953. A seawater sampling bottle .
J. Mar. Res. U S A 12 n° 1 p. 21 - 30.

FOX C.J.J.

1907. On the coefficient of absorption of the atmosphere gases in distilled water and sea water. Cons. perm. Internat. p. l'Explor. de la Mer, Publ. de Circonstance n° 41 p. 27.

FOX H.M. and WINGFIELD C.A.

1938. A portable apparatus for the determination of oxygen dissolved in a small volume of water.
Journ. Exp. Biology vol. XV p. 437 - 445.

GILET R.

1955. (Sous presse) L'eau du milieu phytal marin : note préliminaire sur les variations de sa teneur en oxygène dissous. Rapports et Procès-verbaux de la Com. p. l'Explor. de la Méditerranée. vol. XlII.

JACOBSEN J.P. ROBINSON R.J. and THOMPSON T.G.

1950. A review of the Determination of dissolved oxygen in Sea water by the Winkler Method. Ass.Océanogr.physique Publ. scient. 11.

KAJ BERG

1943. Physiographical studies on the River Susaa.
Folia limnologia scandinavica n°1.

KROGH

1935. J. Industr engng Chem. (Anal.Ed) 7 p. 131.