

AU SUJET DU DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'OXYGÈNE DISSOUS

par André MOREL

L'oxygène dissous dans l'eau de mer est habituellement dosé par la méthode de Winkler, ce qui finalement revient à dégager, proportionnellement à la quantité d'oxygène, une quantité d'iode que l'on dose par une solution de thiosulfate. Cette solution est à son tour titrée par référence à une quantité connue d'iode, libérée à partir de solutions de bi-iodate ou d'iodate, et ceci fréquemment parce qu'elle est peu stable.

L'intérêt d'un dosage colorimétrique de l'iode directement effectué sur la solution aqueuse n'échappe pas dès que l'on considère qu'il est plus aisé de manipuler à bord colorimètre plutôt que burettes et pipettes et que, l'étalonnage pouvant être acquis une fois pour toutes, on évite l'opération fastidieuse de contrôle du titre de la solution de thiosulfate. De plus, un autre avantage provient du fait que souvent un spectrophotomètre est déjà embarqué pour les dosages de phosphates, nitrates, etc... lequel trouvera là une utilisation supplémentaire.

Ce dosage colorimétrique a déjà été étudié par plusieurs auteurs (1) (2) (3) et préconisé pour déterminer la teneur en oxygène dans des eaux diverses. Il a été plus récemment appliqué à la détermination de l'oxygène dissous dans les eaux de mer (4) (5) (7) et mis en œuvre par IVANOFF lors d'une campagne océanographique en Méditerranée (mars 1961) (6).

Cependant, certaines difficultés rencontrées et la recherche d'une précision accrue ont montré l'intérêt d'une étude expérimentale et théorique des conditions du dosage, en particulier si l'on veut faire de celui-ci une « variante » de la méthode volumétrique de Winkler. Quelques résultats relatifs à ce sujet sont brièvement présentés ici.

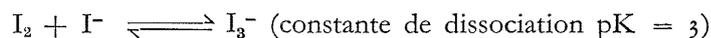
Étude théorique.

Les dosages colorimétriques classiques de l'iode se font, soit dans le chloroforme après extraction (dosage des traces) soit en milieu aqueux en présence d'un excès d'ions I^- qui assure la totale formation du complexe I_3^- , dont le spectre d'absorption est bien connu (pic à $352 \text{ m}\mu$).

Utiliser la première méthode ne constituerait pas une simplification, et se placer dans les conditions de la seconde n'est pas recommandable en l'occurrence, car l'addition de I^- est limitée puisqu'elle revient à introduire un réactif où la teneur en oxygène dissous est mal connue, ce qui perturbe la mesure sur l'échantillon.

Nous nous sommes imposé, en ce qui concerne la composition et l'introduction des trois réactifs, de suivre scrupuleusement la méthode de Winkler. Dans ces conditions :

d'une part, l'iode libéré sous forme de I_2 n'est pas complexé totalement car la quantité d'ion I^- n'est pas suffisante pour déplacer complètement vers la droite l'équilibre :



d'autre part, l'iode libéré en quantité variable selon la teneur en oxygène sera complexé en proportion variable, puisque ici complexant (I^-) et complexé (I_2) sont liés par une seconde relation :



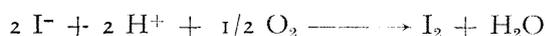
qui exprime que l'iode apparaît au détriment de l'ion iodure.

Un calcul fixera les idées à ce sujet : considérons une prise d'eau de 200 cc à laquelle est ajouté 1 cc de la solution alcaline de iodeure de potassium à 150 g/l le titre sera :

$$|I^-| = 45 \cdot 10^{-4}$$

Premier cas.

Supposons que la teneur en oxygène dissous de cette eau soit 10 ml/l par la réaction globale de formation d'iode :



le titre en iodure sera approximativement abaissé à $25 \cdot 10^{-4}$.

Le titre en iode apparu sera $10 \cdot 10^{-4}$.

Second cas.

Si la teneur initiale en oxygène est 5 ml/l, le titre en iodure devient $35 \cdot 10^{-4}$, en iode $5 \cdot 10^{-4}$.

En appliquant la loi de l'équilibre avec une valeur du $pK=3$, on trouve aisément que les états finaux seront :

<i>Cas 1</i>	<i>Cas 2</i>
$ I_3^- = 6,5 \cdot 10^{-4}$	$ I_3^- = 3,5 \cdot 10^{-4}$
$ I_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$	$ I_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$
$ I^- = 18,5 \cdot 10^{-4}$	$ I^- = 31,5 \cdot 10^{-4}$

Cet exemple numérique montre que ni la quantité d'iode libre I_2 , ni la quantité de complexe I_3^- , ne sont dans ces conditions opératoires directement proportionnelles à la quantité initiale d'oxygène dissous (le défaut de proportionnalité est encore plus grand si dans le calcul on utilise $pK = 2,2$ donné par certains auteurs).

Ceci n'a pas d'importance lorsque l'on achève le dosage par voie chimique, mais en a une si l'on envisage une colorimétrie puisqu'il est insuffisant de suivre colorimétriquement la concentration en I_2 ou en I_3^- ; théoriquement, seule la connaissance des deux concentrations permet de déduire la concentration de l'iode initialement formé.

Choix de la longueur d'onde.

A priori, les remarques précédentes nous conduisent à imaginer un dosage colorimétrique à deux longueurs d'onde distinctes. Nous avons été amenés à tracer les spectres d'absorption des solutions aqueuses des deux formes I_2 et I_3^- .

L'existence d'un point isobestique net à 466 m μ et d'une « zone isobestique » autour de 550 m μ permet de revenir à un dosage à une seule longueur d'onde : en effet, si à ces longueurs d'onde les coefficients d'extinction de I_2 et de I_3^- sont égaux, il devient inutile de se préoccuper de l'état d'équilibre atteint, et l'on se trouve à nouveau placé devant une méthode globale, à l'instar du dosage chimique (1).

(1) Un autre point mérite attention : pour un dosage colorimétrique on a d'ordinaire avantage à choisir une longueur d'onde correspondant à un pic dans le spectre d'absorption de la substance colorée, afin d'accroître la sensibilité et de diminuer l'erreur de polychromaticité. Ici les circonstances imposent un autre choix, ce qui entraîne, dans le cas où l'on n'emploie pas de filtre coloré, de pouvoir se placer à la longueur d'onde choisie d'une façon parfaitement reproductible.

La mesure des coefficients d'extinction aux longueurs d'onde citées montre que, pour les teneurs en oxygène habituellement rencontrées dans les eaux de mer (0 à 10 cc/l), il y aura lieu d'utiliser des épaisseurs de solution

de 10 mm si l'on opère à 466 m μ ,
de 50 ou 100 mm si l'on opère à 550 m μ .

Vérification de la loi de Beer.

Il a été vérifié que dans le domaine de concentration considéré, la relation linéaire de Beer entre la densité optique et la concentration en iode (ou indirectement la concentration en oxygène) est suivie aux longueurs d'onde indiquées. Cette vérification a été faite dans les conditions mêmes du dosage, ce qui du même coup confirme la non-influence de l'état d'équilibre entre les formes I⁻, I₂, I₃.

L'iode a été libéré par les réactifs de Winkler dans des échantillons d'eau de mer, de teneur en oxygène variant de 1 ml/l à 10 ml/l; le dosage a ensuite été terminé selon la méthode de Winkler et, conjointement, par voie colorimétrique avec un spectrocolorimètre Beckman DU. Le blanc utilisé était constitué par de l'eau de mer dans laquelle les réactifs de Winkler étaient préalablement introduits en ordre inverse. En réalité, cette précaution n'est pas superflue, d'une part à cause de l'ion coloré Mn⁺⁺ dont l'absence dans le blanc introduirait une erreur appréciable et d'autre part, à cause de la turbidité de l'échantillon qui, ainsi, se trouve retranché (ceci n'est peut être qu'approximatif si la turbidité est très élevée).

Étalonnage de la méthode.

Il est indispensable de déterminer expérimentalement la relation linéaire liant la densité optique à la teneur en oxygène, le coefficient de proportionnalité dépendant en effet de l'appareil utilisé et, en particulier, de la largeur de bande spectrale.

Cette détermination peut être faite par comparaison de résultats obtenus simultanément par la méthode de Winkler et par colorimétrie, mais on peut évidemment imaginer d'étalonner directement la méthode avec des solutions contenant des quantités connues d'iode. Dans ce cas, une précaution doit être prise : il faut préparer les solutions soit avec de l'eau de mer, soit avec de l'eau distillée dans laquelle on aura préalablement dissous une quantité calculée de chlorure de sodium. En effet, l'ion Cl⁻ agissant lui aussi comme complexant de l'iode (formation de complexes de la forme I₂ Cl⁻), le coefficient d'extinction est très légèrement modifié; son absence dans l'étalonnage entraînerait une erreur systématique sur les mesures exécutées par la suite à la mer. Signalons cependant que l'influence de l'ion Cl⁻ est trop faible pour que les variations habituelles de la salinité affecte la précision du dosage.

Moyennant ces précautions, on peut attendre et obtenir une précision de 1 % sur le dosage, ce qui est à peine inférieur à la précision que donne la méthode chimique habituelle (précision absolue : 0,02 ou 0,03 ml O₂/l).

*Laboratoire d'Océanographie physique de la Faculté des
Sciences de l'Université de Paris.*

BIBLIOGRAPHIE

- (1) OULMAN (C.S.) and BAUMAN (E.R.), 1936. — A Colorimetric method for determining dissolved oxygen. — *Sewage and industrial wastes*, **28** (12), p. 1461.
- (2) BRIGGS (R.), KNOWLES (G.) and SCRAGG (L.J.), 1954. — A continuous recorder for dissolved oxygen in water. — *Analyst*, **79**, p. 744.

- (3) OVESTON (T.C.I.) and WATSON (J.H.E.), 1954. — The spectrophotometric determination of small amounts of oxygen in waters. — *Analyst*, **79**, p. 383.
 - (4) TROTTI (L.) and SACKS (D.), 1961. — A photometric modification of the winkler method. — *Comm. int. Explor. sci. Mer Médit., Rapp. et P.V.*, **16** (3), p. 673.
 - (5) IVANOFF (A.), 1960. — 10 th. Pacific Congress, Rep. Honolulu 1961. — *C. R. Acad. Sci.*, **250** p. 736.
 - (6) — 1962. — *C.R. Acad. Sci.*, **254**, p. 4493.
 - (7) TROTTI (L.) and SACKS (D.), 1961. — Analysis of oxygen content of sea water by an absorptiometric method. — *Centro Talassografico Tirreno. Pubbl.* **20**, Genova.
-