

Méthodologie de mesures chimiques en continu et en temps réel

Roland PUCCI

Centre Scientifique de Monaco, 16 boulevard de Suisse,
98030 Monaco Cedex (Principauté de Monaco)

La combinaison de l'analyse à flux continu et du prélèvement continu permet le dosage en temps quasi réel (avec décalage constant dû au temps d'arrivée de l'eau de mer à la chaîne à flux continu augmenté du temps nécessaire à la réaction colorimétrique) des sels nutritifs ou d'autres substances, permettant la surveillance, l'investigation supplémentaire et la vérification.

Un système simple fonctionne à bord du bateau-laboratoire RAMOGE (vedette de 14 mètres). Un tube préleveur, dont l'ouverture dirigée vers l'avant et protégée par une crépine en nylon, est installé sur un dispositif reposant sur des skis nautiques tractés latéralement.

Ce tube aspire l'eau de mer trente centimètres sous la surface. Un conduit souple en TYGON relie le préleveur à une chaîne d'analyse à flux continu TECHNICON installée à bord du bateau-laboratoire. Cette chaîne détermine actuellement la concentration en nitrates et en nitrites (décalage constant en temps égal à 8 minutes).

L'aspiration de l'eau de mer est assurée par une pompe péristaltique MASTERFLEX assurant un débit de 1500 ml/min dans une cuve à trop-plein dans laquelle est immergée l'aiguille de prélèvement de la chaîne à flux continu.

Le matériel a été testé le long du littoral monégasque. La figure reproduite présente, de haut en bas, trois tracés :

- le littoral,
- la route réelle du bateau-laboratoire, à une distance moyenne de la côte égale à 150 mètres,
- un graphique d'enregistrement sur lequel les pics A, B, C et D correspondent probablement, le jour de la surveillance considérée, à l'activité de déversoirs d'orage côtiers.

Le tracé du contour exact de la nappe de "pollution" nécessiterait des explorations secondaires (elles ne sont pas toujours utiles dans le cadre d'une surveillance de routine).

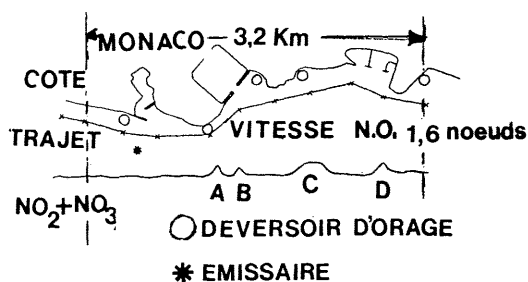
L'analyse en continu à bord :

- évite la présence de "trous" dans la cartographie d'une surveillance,
- constitue un "indicateur de tendance", à la hausse ou la baisse, des concentrations,
- ne permet pas le dosage quantitatif précis des substances étudiées.

Il est donc souhaitable de conserver des chaînes d'analyse à terre pour les déterminations précises.

Si le système utilisé permet de contribuer à localiser des contaminations, il permet de manière plus générale de localiser les distributions hétérogènes de plusieurs paramètres chimiques.

Son utilisation à bord de très petites unités de navigation (une vedette de 8 m à faible tirant d'eau suffit) nous paraît devoir être recommandée.



Remerciements :

Léon GALLINARI, Capitaine du RAMOGE et Roger FIQUET-ALBIN, marin mécanicien, Claude EMERY, Centre Scientifique de Monaco, Yannick CHARLOT, Université de Tours.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 31, 2 (1988).

Vertical distribution of Calcium, Magnesium, Mercury and pH measurements in stratified Krka Estuary

Halka BILINSKI*, Zeljko KWOKAL** and Marko BRANICA**

* Department of Physical Chemistry, and
** Centre for Marine Research

"Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb (Yugoslavia)

It was recently suggested that haloclines are important sites for contaminant accumulation (Žutić and Legović, 1987; Mantoura, 1987). The experimental method for mercury determination and sampling by scuba diving were described by Kniewald et al. (1987), together with some preliminary data in Krka estuary. It was observed mercury accumulation at FW/SW interface on a limited number of samples in the profile. Mercury has been also studied in various stations at Adriatic sea (Mikac et al., 1988).

The objective of the present study was to perform more detailed profile study of Ca, Mg and Hg ions and also precise pH measurements at three characteristic points of Krka estuary (G, K-S, E-3). Sampling point G is at the entrance of Guduča river to Prokljan lake. This river carries predominantly clays and quartz as particulate matter. Sampling point K-S is chosen at the entrance of Krka river to the same lake. It brings predominantly calcite as particulate matter. Station E-3 is situated at the exit of Prokljan lake, in which the main mixing of components takes place.

Experimental : About 10 samples have been collected for each profile during April 1987. Part of each sample was acidified for Ca, Mg and Hg determination and non acidified part was used for turbidity and pH measurements. Visible colloids could not be determined by tyndallometric method, indicating particles smaller than 100 Å.

Experimental data are presented in the form of depth profiles, together with salinity and pH_{NBS} measurements. In order to compare experimental results in all three stations, salinity dependence is presented. Significant difference has been observed. Ca and Mg concentrations showed linear dependence on salinity. It indicates that there is no inhibition of diffusion transport of these ions through the organic film studied at FW/SW interface by Žutić and Legović (1987), Žutić et al. (1988) and by Čosović and Vojvodić (1988). Behaviour of mercury was completely different. The surface concentration was low in all three stations: G (2.3 nM dm^{-3}), K-S (2.5 nM dm^{-3}) and E-3 (1.5 nM dm^{-3}).

It increased with salinity. The pronounced Hg maximum was found at E-3 station (6.9 nM dm^{-3}) at $S=21$ total parts per million; at G station (7.8 nM dm^{-3}) at $S=22$; and a crash point at the same salinity at K-S station (5.5 nM dm^{-3}) without the pronounced maximum. Thus, accumulation of Hg at FW/SW interface was observed only at stations E-3 and G, followed by decreased removal to bottom sediments. The interface at K-S station had the least influence on Hg removal to sediments.

The measurements of pH_{NBS} also have shown that different behaviour exists in all three stations. The measurements will be continued with time when different biological activity, respiration and remineralization occurs, to get better understanding of metals transport (Ca, Mg, Hg and other trace metals) in various stations of stratified estuary of Krka river.

Literature:

- V. Žutić and T. Legović, *Nature* **328** (1987) 612.
R. F. C. Mantoura, *Nature* **328** (1987) 579.
G. Kniewald, Ž. Kwokal and M. Branica, *Mar. Chem.* **22** (1987) 343.
M. Mikac, Ž. Kwokal, K. May and M. Branica, *X Int. Symp. "Chemistry of the Mediterranean"*, Proceedings, p.72.
V. Žutić, J. Tomaić, G. Cauwet and A. Monaco, *ibid*, p. 111.
B. Čosović and V. Vojvodić, *ibid*, p.91.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 31, 2 (1988).