



THESE DE DOCTORAT DE L'INSTITUT DE PHYSIQUE
DU GLOBE DE PARIS - SORBONNE PARIS CITE

École Doctorale des Sciences De La Terre
Spécialité Géochimie Fondamentale Et Appliquée



Présentée par
M. Yacine DARMOUL

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'INSTITUT de PHYSIQUE du GLOBE de PARIS

La Mesure Spectrophotométrique du pH et de l'Alcalinité dans les Eaux Continentales

Développement de la méthode et intégration dans un capteur de mesure *in-situ* haute fréquence

Soutenue le 11 septembre 2012, devant le jury composé de :

Marc BENEDETTI	Professeur (SPC - Univ. Paris Diderot)	Directeur de Thèse
François PREVOT	MCF (SPC - Univ. Paris Diderot)	Co - Encadrant
Jérôme GAILLARDET	Professeur (IPGP)	Examineur
Mohamed AZAROUAL	Chercheur (BRGM, Orléans)	Examineur
Laura SIGG	Professeur (EAWAG, Dübendorf, Suisse)	Rapporteur
Luc AQUILINA	Professeur (Univ. Rennes 1)	Rapporteur
Jean-Claude LEBLEIS	PDG de la société NKE Instrumentation (Hennebont, Morbihan)	Membre Invité

ABSTRACT

The different compartments of the hydrosphere are major sinks or sources of CO₂ and the role of freshwaters in the global carbon cycle has been recently reevaluated as substantial. Freshwaters show variations of the carbonate system variables at hourly time scales and in a large range. A key limitation for the carbonate system studies is the necessity of accurate, *in-situ* and high frequency measurements that would provide data with suitable spatial and temporal resolutions to enlighten the processes affecting the carbonate system. With the aim of *in-situ* and high frequency sensor development to assess the freshwaters whole carbonate system with the simultaneous measurement of the pH-Alkalinity couple, spectrophotometric measurement of these parameters is developed. This work focuses mainly on the spectrophotometric alkalinity (Alk) measurement, which is an original contribution. This new method, consists to neutralize all the basic species taken into account in the Alk by a weak acid (formic acid, HFO) mixed with a pH sensitive dye (bromophenol blue, BPB) to measure accurately the pH end point value and thus deduce the Alk of the sample. After a step of laboratory adjustment, the performance of the spectrophotometric methods is assessed in low pH buffer solutions for pH, commercial mineral and spring waters for Alk and natural freshwaters for both, by a comparison to conventional potentiometric measurements and theoretical calculations. pH measurements show a precision of ± 0.005 ; Alk measurements show a precision of $\pm 7 \mu\text{M}$. For Alk measurement, the best accuracy is obtained by downplaying the excess acid term and thus its associated uncertainty. Additionally, for both pH and Alk, accuracy relies upon the performance of the spectrophotometer, carefully prepared and defined indicator solution and all very controlled and reliable thermodynamic constants with their temperature and ionic strength dependence. After this step that provide strong theoretical basis which precision and accuracy meet the requirements of scientist working on freshwaters systems, the spectrophotometric pH-Alk method was integrated as an *in-situ* and high frequency sensor. The integration started by a functioning assessment that leads to some modifications on the prototype. Additionally, the integration bring to light others optical, mechanical and chemical troubles that were solved before the method validation where previous performances were increased: pH measurements show a precision of ± 0.002 and Alk measurements show a precision of $\pm 3 \mu\text{M}$. Finally, the prototype sensor was successfully tested on natural freshwaters (a carbonated french lake and the Seine river). These deployment shows the sensor sturdiness but reveal the difficulty of Alk measurement in waters with high turbidity, that necessitate a filtration step before spectrophotometric measurements.

RESUME

Les différents compartiments de l'hydrosphère sont les principaux puits et sources de CO₂ et le rôle des eaux continentales dans le cycle global du carbone est depuis peu clairement avéré. Ces milieux peuvent présenter des variations des paramètres du système carbonate à des échelles de temps horaires et de grande amplitude. L'une des limitations essentielles aux études concernant le système carbonate, réside dans l'absence de moyens de mesure précises, justes, *in situ* et haute fréquence, permettant de fournir des données robustes à des résolutions temporelles satisfaisantes afin de suivre les processus affectant le système carbonate. Dans l'optique de développement de capteurs *in-situ* haute fréquence du système carbonate dans les eaux continentales par la mesure du couple pH-Alcalinité, une méthode spectrophotométrique de ces deux paramètres est développée. L'originalité de ce travail réside dans le développement de la mesure de l'alcalinité (Alc), occupant une grande part du travail effectué. La méthode consiste à neutraliser toutes les espèces basiques comptant dans l'alcalinité par un acide faible (acide formique, HFO) mélangé avec un indicateur coloré (bleu de bromophénol, BPB) afin de mesurer précisément le pH de fin de titration et ainsi en déduire l'alcalinité de l'échantillon analysé. Après une étape de développement au laboratoire, les performances de la méthode spectrophotométrique sont évaluées dans une solution de faible force ionique pour le pH, dans des eaux minérales du commerce pour l'Alc et dans des eaux naturelles pour les deux paramètres, par comparaison avec les méthodes potentiométriques classiques et des modèles théoriques. La mesure du pH atteint des précisions de $\pm 0,005$; $\pm 7 \mu\text{M}$ pour l'Alc. Pour cette dernière, les meilleurs résultats sont obtenus en minimisant l'excès d'acide et par le même coup son incertitude associée. De plus, autant pour le pH que pour l'Alc, la justesse de la méthode est liée aux performances du spectrophotomètre, à des solutions d'indicateurs préparées avec soin et de composition parfaitement connues ainsi qu'à la connaissance précise des constantes thermodynamiques et leur dépendance avec la température et la force ionique. Après cette étape permettant de poser les bases théoriques solides d'une méthode qui présente des performances répondant aux besoins des scientifiques travaillant sur les hydrosystèmes continentaux, la méthode spectrophotométrique du couple pH-Alc a été adaptée dans un capteur *in-situ* et haute fréquence. L'intégration a commencé par un bilan de fonctionnement qui a conduit à quelques modifications du prototype; de plus, cette dernière a fait apparaître d'autres problèmes autant sur le plan optique et mécanique que sur le plan de la chimie. Une fois résolu, la méthode spectrophotométrique a été validée avec succès et les performances obtenues au laboratoire ont été largement améliorées, la mesure du pH atteignant des précisions de $\pm 0,002$; $\pm 3 \mu\text{M}$ pour l'Alc. Enfin, le capteur fut testé avec succès dans le milieu naturel (un lac carbonaté français et la Seine); ces déploiements ont montré la robustesse et la fiabilité du capteur mais à aussi révélé des difficultés sur la mesure de l'Alc dans des eaux ayant une forte turbidité, obligeant de passer une filtration avant la mesure spectrophotométrique.

AVANT-PROPOS

Les retombées industrielles potentielles de ce travail ont été pressenties bien avant le début de cette thèse. De ce fait, le LGE a créé un partenariat avec une PME lorientaise, NKE Electronics (Hennebont, 56), qui développe, conçoit et commercialise de l'instrumentation environnementale. Ce partenariat a conduit à la création du cadre administratif de cette thèse à savoir le dispositif CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche). La phase de développement a visé à l'intégration et à l'adaptation de la méthode développée au laboratoire dans un capteur à l'état de prototype. Cette intégration a été le fruit d'une collaboration étroite avec le troisième partenaire du projet, la DT INSU qui a su mettre à ma disposition toute son expertise et son savoir faire dans ce domaine.

Ce travail de thèse possède une forte composante expérimentale et j'ai souhaité présenter, dans un souci de clarté, la démarche scientifique adoptée. Au cours du développement, plusieurs difficultés sont apparues autant sur des aspects mécaniques et optiques que sur des aspects concernant « la chimie ». La présentation sera globalement chronologique, abordant les problèmes rencontrés au fur et à mesure de leur apparition, au cours de phases en laboratoire, ponctuées de déploiements dans le milieu naturel.

Je tenais enfin à avertir le lecteur du format des références bibliographiques, assez inhabituel : {Cole:2007gp} par exemple. Les deux lettres suivant le nom du premier auteur et la date de publication ne sont qu'un code informatique permettant le traitement automatique des références. Je m'en excuse par avance.

REMERCIEMENTS

Il m'est très agréable de mettre fin à ce travail en remerciant les personnes qui y ont contribué et avec lesquelles j'ai eu tant de plaisir à le faire. Avant d'entrer dans le « vif du sujet », je tenais à remercier une nouvelle fois madame et messieurs les membres du jury d'avoir bien voulu évaluer mon travail et en particulier madame et monsieur les rapporteurs d'avoir lu ce manuscrit, un peu épais, pendant l'été.

Mes premiers remerciements iront à mes directeurs de thèse avec lesquels j'ai tissé des liens, au cours des années, qui vont au-delà du simple rapport étudiant/professeur. Marc, en tant que directeur du laboratoire, je te remercie pour ton accueil dans l'équipe. Je n'oublierai aussi sûrement pas de si tôt la première correction du papier que tu as faite au feutre noir ! Un chef d'œuvre que je garde précieusement jusqu'à maintenant. François, sans ton travail en amont, cette thèse et son cadre administratif n'auraient pas vu le jour et je tiens à t'en exprimer ma plus sincère gratitude.

Évidemment, un travail de cette envergure demande des partenaires solides. Mes remerciements vont ensuite tout naturellement à la société NKE Instrumentation qui m'a accueillie dans ses murs. Que M. LeBleis dont l'accueil souriant et l'intéressement à la chimie ne se sont jamais démentis, veuille bien trouver ici, exprimée publiquement, ma profonde gratitude. Patrice, Yves, Arnaud, Olivier merci pour votre confiance au cours de ces trois années. Je remercie aussi tous les membres du Bureau d'Etude et tout le personnel de la société pour leur accueil, leur disponibilité et l'aide qu'ils ont su m'apporter lors de mes séjours bretons. Les mondes de la chimie et de l'électronique se sont rejoints autour de l'instrumentation scientifique occasionnant parfois des mots de têtes mais un enrichissement certain des deux parties. Il est essentiel pour moi de remercier ensuite la Direction Technique de l'INSU en les personnes de M. Calzas, M. Guillot, M. Danguy, Mme Beaumont, pour leurs soutiens scientifiques, logistiques et techniques ainsi que leur grande expertise dans le domaine. Vous avez conçu un « joli jouet » que j'ai utilisé et développé avec un plaisir démesuré.

Je tiens ensuite à nommer l'infatigable professeur Gil Michard qui, à l'occasion de ses visites parisiennes, par son exemple de probité scientifique et de ferveur, n'a cessé de me stimuler durant ce doctorat. Vos commentaires sont en filigrane de ce manuscrit. Mes remerciements s'adressent ensuite aux « Hommes de Terrain » qui ont rendu possible les déploiements d'APASCH et me faire un peu « prendre l'air » en dehors du laboratoire. Alexis, toi qui m'as fait passé un oral en L2, aurait on pensé se retrouver 5 ans plus tard, à 3 heures du matin la nuit du 14 juillet, au milieu du lac d'Aiguebelette ? Nicolas. Nico, devrai-je dire. Je tenais tout d'abord à te remercier pour ton accueil dans le cabanon de Bougival un certain jour de novembre 2011 qui s'est fini tard dans la nuit. Ça c'est pour le terrain. Mais au delà de ça, une belle rencontre, scientifique et personnelle. En même temps, ça rapproche d'être doctorant CIFRE dans le même labo et la même entreprise. ! Ce fut une force. Merci pour tout et je n'oublie pas ma dette : les impressions de tes futurs manuscrits. J'élargis mes remerciements à tous les membres du LGE et tous ceux qui y sont passés durant ces années, pour cette ambiance particulière où l'on se sent membre d'une équipe. Que ce soit par oral ou dans un coin de tableau, les échanges furent très enrichissants et m'ont souvent permis de sortir de difficultés scientifiques ou d'éviter d'y rentrer. Je remercie aussi tous les coureurs du laboratoire pour avoir instauré cette dynamique de groupe, salvatrice pour nos corps et nos esprits. Je n'oublie pas les filles de la pièce 607 qui ont su instaurer un climat de calme, de sérénité et de travail, tout en permettant la libre expression de chacun à tout moment (!)

Enfin, je conclurai ces traditionnels remerciements sur une note plus personnelle. Je tiens tout d'abord à remercier mes parents et ma famille qui m'ont suivis depuis toutes ces années dans mes folles aventures. Un remerciement plus particulier à ma petite maman qui s'est soumise volontiers à la tâche ingrate de relecture du manuscrit. J'aimerais enfin te remercier Morgane, toi qui as vécu ça au jour le jour et de l'intérieur. Merci pour les « conseils stratégiques », pour ta bonne humeur et ton optimiste, merci de m'avoir écouté moi et mon alcalinité ! Merci de m'avoir supporté et assuré pendant la rude période de rédaction. Une pensée aussi au petit Noam qui fais rire son papa tous les jours. A mes amis, pour votre écoute et m'avoir sorti la tête de mon ordinateur. A vous, qui me rendez plus fort, merci.

*« Lorsque souffle la tempête,
ce qui sauve l'arbre, ce ne sont
pas les feuilles ou les fruits,
ce sont les racines »*

Cardinal Marty

*A mes parents, Maryline et Ali
A mes amours, Morgane et Noam*

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIERES	vii
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES TABLEAUX	xxi
LISTE DES ABBREVIATIONS	xxv
INTRODUCTION GENERALE : CONTEXTE, ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX ET INTERETS DU PROJET	1
CHAPITRE 1. GEOCHIMIE DU CARBONE : DU CYCLE GLOBAL JUSQU'A LA MESURE DES PARAMETRES DE SON CYCLE AQUATIQUE	
1.1 LES ESPÈCES DU CARBONE	10
1.2 LE CARBONE DANS LES TROIS PHASES	11
1.2.1 Particulaire.....	11
1.2.2 Gazeuse	11
1.2.3 Dissoute.....	11
1.3 LES RÉSERVOIRS	12
1.4 CONTRIBUTION DES EAUX CONTINENTALES AU CYCLE DU CARBONE.....	13
1.5 LES ORIGINES DES DIFFÉRENTES FORMES DU CARBONE.....	15
1.5.1 Le Carbone Inorganique	15
1.5.2 Le Carbone Organique.....	17
1.6 LE SYSTÈME DES CARBONATES	18
1.6.1 Le Carbone Inorganique Dissous	18
1.6.2 Le Carbone Organique Particulaire.....	21
1.6.2.1 Production par la Photosynthèse	21
1.6.2.2 Dégradation par la Respiration.....	22

1.6.3	Les Variables Descriptive Du Système	23
1.6.3.1	pH	23
1.6.3.1.1	Définitions.....	23
1.6.3.1.2	Les Échelles de pH.....	25
1.6.3.1.2.1	L'échelle NIST (NBS)	25
1.6.3.1.2.2	Les Echelles de pH Dans Le Milieu Marin	25
1.6.3.1.2.3	L'Echelle Mixte.....	26
1.6.3.2	Alcalinité	27
1.6.3.3	Pression Partielle de CO ₂	29
1.6.3.4	Carbone Inorganique Dissous	30
1.6.3.5	Les Indices de Saturation Comme Indicateurs des Equilibres	31
1.6.3.5.1	Dioxyde de Carbone.....	31
1.6.3.5.2	Calcite	31
1.7	QUEL COUPLE DE PARAMÈTRES CHOISIR ?	32
1.8	MÉTHODES ET AUTOMATISATION, DÉVELOPPEMENTS RÉCENTS	37
1.8.1	La Mesure Du pH.....	37
1.8.1.1	Mesures Potentiométriques.....	37
1.8.1.2	Mesures Spectrophotométriques	40
1.8.2	La Mesure De L'alcalinité	41
1.8.2.1	Méthodes Potentiométriques	41
1.8.2.2	Méthodes Spectrophotométriques.....	42
1.9	CONCLUSIONS	44

CHAPITRE 2. BASES THEORIQUES ET ETUDE PRELIMINAIRE

2.1	GENERALITES ET PRINCIPES	47
2.1.1	Generalites.....	47
2.1.1.1	La Spectrophotométrie.....	47
2.1.1.2	Les indicateurs colorés – Aspects mécanistiques	49
2.1.2	Principes	50
2.1.2.1	Mesure Spectrophotométrique du pH.....	50
2.1.2.2	Mesure Spectrophotométrique de l'Alcalinité	52
2.2	INDICATEURS COLORES – ETUDE PRELIMINAIRE	56
2.2.1	Spectres.....	56
2.2.1.1	Rouge de Cresol	56
2.2.1.2	Bleu de Bromophénol.....	57
2.2.2	Choix Des Concentrations	58
2.2.3	Stabilité Des Colorants.....	60
2.2.3.1	Solution de Rouge de Crésol.....	61

2.2.3.2	CWA et Bleu de Bromophénol Seul.....	64
2.2.3.2.1	Stabilité de la CWA.....	64
2.2.3.2.1	Stabilité de BPB seul.....	65
2.2.3.3	Conclusions.....	69
2.3	BASES THEORIQUES.....	69
2.3.1	La Mesure Spectrophotometrique Du pH.....	69
2.3.1.1	Principes.....	69
2.3.1.2	Expressions Spectrophotométriques et Déclinaisons.....	71
2.3.1.2.1	L'expression classique – pH_1	71
2.3.1.2.1.1	Expression de HL^-	71
2.3.1.2.1.2	Expression de L^{2-}	71
2.3.1.2.2	Une expression plus simple – pH_2	72
2.3.1.2.3	L'utilisation de $e_4 - pH_3$	73
2.3.1.3	Représentation Graphique.....	74
2.3.2	La Mesure Spectrophotometrique De L'alcalinité.....	76
2.3.2.1	Principe.....	76
2.3.2.2	Expressions Spectrophotométriques.....	77
2.3.2.2.1	Expression de H^+	77
2.3.2.2.2	Expression de HCO_3^-	78
2.3.2.2.3	Expression de L^{2-}	78
2.3.2.2.4	Expression de FO^-	79
2.3.2.2.4.1	Hypothèse 1 : Mesures Fiables, Erreurs Volumétriques Corrigées.....	81
2.3.2.2.4.2	Hypothèse 2 : Volumes Injectés Fiables, Mesure Corrigée.....	83
2.3.2.3	Expressions de l'alcalinité spectrophotométrique et conclusions.....	85
2.3.2.4	Alcalinités et Absorbances, une seconde relation empirique.....	88
2.4	ANALYSE DE SENSIBILITE ET D'INCERTITUDE.....	88
2.4.1	Contexte Et Outil.....	88
2.4.2	Approche Du Problème Et Ambitions De L'étude.....	90
2.4.3	Les Variables D'entrée Du Modèle.....	92
2.4.3.1	Les Rapports de Coefficients d'Extinction Molaire.....	93
2.4.3.2	Les Rapports d'Absorbances.....	93
2.4.3.3	Les Constantes de Dissociation.....	94
2.4.3.3.1.1	pH.....	95
2.4.3.3.1.2	Alcalinité.....	95
2.4.3.4	Autres Variables.....	96
2.4.4	Résultats.....	96

2.4.4.1	Analyse d'Incertitude.....	96
2.4.4.2	Analyse de Sensibilité.....	98
2.4.4.2.1	pH.....	99
2.4.4.2.2	Alcalinité.....	100
2.4.5	Conclusions.....	101

CHAPITRE 3. PARTIE EXPERIMENTALE : MISE AU POINT ET VALIDATION DE LA METHODE

3.1	MATÉRIEL.....	106
3.1.1	Les Mesures Spectrophotométriques.....	106
3.1.2	Titration.....	107
3.1.3	Volumétrie.....	107
3.1.4	La Cellule De Mélange Avant L'heure.....	108
3.2	METHODE.....	108
3.2.1	Principes De Calibration - Détermination Des Constantes Optiques.....	108
3.2.1.1	Les Solutions Réactives.....	108
3.2.1.2	Coefficients D'extinction Molaire Du CR Et Du BPB.....	109
3.2.1.2.1	Rouge de Crésol.....	109
3.2.1.2.2	Bleu de Bromophénol.....	109
3.2.2	Constantes De Dissociation.....	111
3.2.2.1	Rouge de Crésol - pK_{CR}	111
3.2.2.1.1	Données Disponibles.....	111
3.2.2.1.2	Essai de détermination.....	116
3.2.2.2	Acide Formique - pK_{Fo}	117
3.2.2.3	Bleu De Bromophenol - pK_{BPB}	118
3.2.2.3.1	Dilution dans une solution tampon de pH.....	118
3.2.2.3.2	Détermination lors de l'étape de calibration.....	121
3.2.2.3.3	Exploitation d'une relation linéaire suite à la calibration.....	122
3.2.2.3.4	Exploitation de la relation empirique.....	123
3.2.3	Alcalinité - Conduite Des Calculs Et Mises Au Point.....	124
3.2.3.1	Première Étude - Solutions Diluées.....	125
3.2.3.2	Seconde Étude - Solutions Concentrées.....	125
3.2.3.3	Eaux Minérales - Alcalinité Spectrophotométrique.....	126
3.3	RÉSULTATS.....	127
3.3.1	Coefficients D'extinction Molaire.....	127
3.3.1.1	Rouge de Cresol.....	127
3.3.1.2	Bleu de Bromophénol.....	127
3.3.2	Constantes De Dissociation.....	129

3.3.2.1	pK _{CR}	129
3.3.2.2	pK _{BPB}	131
3.3.2.2.1	Dilution dans une solution tampon de pH	132
3.3.2.2.2	Détermination lors de l'étape de calibration	133
3.3.2.2.3	Exploitation d'une relation linéaire.....	134
3.3.2.2.4	Exploitation d'une relation empirique	134
3.3.3	Resultats Alcalinite – Evaluations Et Mise Au Point.....	135
3.3.3.1	Premières Expériences, Premiers Écueils	135
3.3.3.1.1	Baisse de A ₅₉₁	136
3.3.3.1.2	Causes	137
3.3.3.1.3	Correction	139
3.3.3.2	Seconde Étude, Justesse De La Méthode.....	142
3.3.3.3	Eaux Minérales, L'incohérence Des Résultats Et L'introduction De Alc _s	144
3.3.4	Validation De La Methode	146
3.3.4.1	Spectrophotometric Determination Of Alkalinity And pH In Freshwaters.....	146
3.3.4.2	Discussion Complémentaire : Calculs De La pCO ₂ Et Du CID et Identification des Processus.....	147
3.3.4.3	Description Du Site.....	147
3.3.4.4	Identification des Processus.....	149

CHAPITRE 4. INTEGRATION DE LA METHODE DANS UN SYSTEME AUTOMATISE: MISE AU POINT DU PROTOTYPE ET PREMIERS DEPLOIEMENTS

4.1	APPLICATIONS ENVISAGEES ET POSSIBILITES D'INTEGRATION COMMERCIALE	189
4.2	LE CAPTEUR, MECANIQUE ET FONCTIONNEMENT GENERAL	194
4.2.1	Le Spectrophotomètre.....	194
4.2.2	La Cellule De Mélange	195
4.2.3	L'électronique	196
4.2.4	Cycle De Mesure General	198
4.3	BILAN DE FONCTIONNEMENT	198
4.3.1	Configuration Du Montage	198
4.3.2	Bruits Electriques	200
4.3.3	Bulles	200
4.3.4	Stabilité Du Signal	200
4.3.5	Injection.....	201

4.3.5.1	Premières Expériences et Premier Écueil	201
4.3.5.2	Modifications de la Cellule.....	203
4.3.5.3	Expériences Suivantes – Tout ne tient qu'à un fil	205
4.3.6	Linéarité De La Loi De Beer-Lambert.....	209
4.4	PREMIERES MESURES « GRANDEUR NATURE » : MAC-1.....	212
4.4.1	Matériel et Méthode.....	212
4.4.2	Résultats	214
4.4.2.1	pH.....	214
4.4.2.2	Alcalinité	215
4.5	VERS UN SYSTEME AUTOMATISE ADAPTE A LA MESURE IN-SITU.....	217
4.5.1	Reflexions Et Choix Preliminaires	217
4.5.2	Automatisation, Le Datalogger.....	219
4.5.3	Le Cycle De Mesure.....	222
4.5.3.1	Rinçage.....	223
4.5.3.2	Mesures	223
4.5.3.2.1	Absorbances	223
4.5.3.2.2	Température.....	224
4.5.3.3	Cycle de Mesure Final.....	224
4.5.4	Energie	225
4.5.5	Conditionnement.....	227
4.5.6	Tests Complementaires De Stabilité En Temperature.....	229
4.5.6.1	Réponse globale du système à de fortes variations.....	229
4.5.6.2	Réponse de l'électronique (DL et carte électronique).....	231
4.5.6.3	Réponse globale du système à long terme sans fortes variations de température	234
4.6	CALIBRATIONS PRELIMINAIRES AVANT DEPLOIEMENT : NOUVELLES DIFFICULTES SUR L'ALCALINITE.....	237
4.6.1	pH	238
4.6.1.1	Matériel et Méthode	238
4.6.1.2	Résultats.....	239
4.6.2	Alcalinite	244
4.6.2.1	Matériel et Méthode	244
4.6.2.2	Premiers Résultats et Incohérences des Données	245
4.6.2.3	Investigations.....	246
4.7	APASCH : PREMIERES MESURES IN-SITU HAUTE FREQUENCE (MAC-2).....	250
4.7.1	Experiences Preliminaires.....	251
4.7.2	Deploiement.....	253

4.8	PREPARATION DE MAC-3 : SOLUTION AU PROBLEME DE PRECIPITATION DANS LA CWA ET CALIBRATION ALCALINITE	257
4.8.1	Precipitation De NaCl - Solutions	257
4.8.2	APASCH – Calibration Alcalinite – Nouvelle Tentative Et Succes	260
4.8.3	Test D’endurance Au Laboratoire	262
4.8.3.1	pH	262
4.8.3.2	Alcalinité	264
4.9	MAC-3, LE SECOND DEPLOIEMENT : UN PROTYPE OPERATIONNEL MAIS UNE MESURE QUI DERIVE	267
4.9.1	pH	267
4.9.2	Alcalinite	269
4.10	DERIVE DES ABSORBANCES : CAUSES ET SOLUTIONS	272
4.10.1	Examens Des Transmittances	272
4.10.2	Examen De $A_{2(B)}$	273
4.10.3	Les Pompes Definitivement Hors De Causes	274
4.10.3.1	pH	274
4.10.3.2	Alc	276
4.10.4	Une Derive Causee Par Un Element Passe Jusqu’ici Inaperçu	278
4.11	ULTIME DEPLOIEMENT : APASCH ET LES EAUX DE LA SEINE, UNE RENCONTRE « TURBIDE »	283
4.11.1	Contexte Et Description Du Site	283
4.11.2	Calibrations Preliminaires	284
4.11.2.1	pH	284
4.11.2.2	Alcalinité	286
4.11.3	Déploiement	287
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	295
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	302
	ANNEXES	311

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Cycle global du Carbone et flux associés. D'après {Kump:1999wc}	12
Figure 1.2 Flux de Carbone à travers les eaux continentales (Pg.an^{-1}) (Tranvik et al, 2009)	14
Figure 1.3 Représentation des différentes réactions d'échange qui régissent les équilibres du système carbonate	18
Figure 1.4 Diagramme de prédominance des espèces dans le système des carbonates. $\text{pK}_1 = 6,3$ et $\text{pK}_2 = 10,3$ (25°C)	21
Figure 1.5 Variations de CID et Alc en fonction des principaux processus biogéochimiques en conditions oxiques, pour une biomasse présentant un rapport C:N de 7. Les valeurs des pentes sont entre parenthèse. D'après {Michard:2002vk}.....	34
Figure 1.6 Digramme de Sillen pour l'acide carbonique dans une solution isolée de l'atmosphère montrant une solution très mal tamponnée. d'après {Michard:2002vk}	34
Figure 1.7 Diagramme de Legrand-Poirier à 25°C pour une force ionique nulle. Les courbes bleu représentent les valeurs demi-entières. D'après {Michard:2002vk}.....	35
Figure 1.8 Variations de pH et Alc en fonction des principaux processus biogéochimiques en conditions oxiques, pour une biomasse présentant un rapport C:N de 7.	36
Figure 2.1 Loi de Beer-Lambert.....	48
Figure 2.2 La molécule de CR et ses différentes formes.....	54
Figure 2.3 La molécule de bleu de bromophenol et ses différentes formes.....	55
Figure 2.4 Spectre des différentes formes du CR	56
Figure 2.5 Spectre des différentes formes du BPB.....	58
Figure 2.6 Variation de la densité optique du CR en fonction de sa concentration à 434 nm, 486 nm et 572 nm.....	59
Figure 2.7 Variation de la densité optique du BPB en fonction de sa concentration à 437 nm, 499 nm et 591 nm.....	60
Figure 2.8 Évolution des spectres du CR des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.....	63
Figure 2.9 Évolution des densités optiques du CR à 434 et 486 nm pour les trois solutions.....	64
Figure 2.10 Evolution des spectres du BPB des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.....	66
Figure 2.11 Evolution des densités optiques du BPB à 437, 499 et 591 nm pour les trois solutions.	67
Figure 2.12 Évolution des spectres du BPB seul des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.....	68
Figure 2.13 La corrélation $A_2=f(A_1)$	75
Figure 2.14 Diagramme $A_2=f(A_1)$ – Influence du volume de CWA ajouté sur la mesure	80
Figure 2.15 Diagramme $A_2=f(A_1)$ – Correction de la mesure spectrophotométrique	84

Figure 2.16 La corrélation $Alc=a.\ln(A_{591})+b$	88
Figure 2.17 Sensibilité du modèle et propagation d'incertitude (modifié de {DescisioneeringInc:2004ul}).....	92
Figure 2.18 Répartition d'une population selon la loi normale	93
Figure 2.19 Résultat d'une simulation (pH) sous forme de distribution de probabilités	97
Figure 2.20 Contribution à la variance des variables d'entrée sur le pH calculé.....	100
Figure 2.21 Contribution à la variance des variables d'entrée sur l'alcalinité calculée.	101
Figure 2.22 Contribution à la variance (%) en considérant ou pas une corrélation entre les e_i	103
Figure 3.1 La cellule de mélange adaptable (CMA) sur le spectrophotomètre de paillasse	108
Figure 3.2 Détermination des paramètres optiques du CR.....	109
Figure 3.3 Titration de la CWA et états de Neutralisation (Alcalinités) Associées.....	110
Figure 3.4 Les solutions de calibrations pour la mesure de l'alcalinité, du plus acide (jaune), au plus basique.....	110
Figure 3.5 Comparaisons pK'_{CR} en fonction de la température ($I=0,01M$).....	114
Figure 3.6 Comparaisons pK'_{CR} en fonction de la force ionique ($T=20^{\circ}C$).	115
Figure 3.7 Variations de pK_{CR} avec Température et force ionique (3D).	115
Figure 3.8 Variation de la solution tampon « pH 4 » avec la température selon différentes sources.....	119
Figure 3.9 Variation de la solution tampon « pH 4 » avec la force ionique selon différentes sources	120
Figure 3.10 Les corrélations (2.65) en fonction de la valeur de pK_{BPB}	124
Figure 3.11 La corrélation $A_{591}=f(A_{437})$ obtenues lors d'une expérience; les cercles pleins représentent les mesures.....	128
Figure 3.12 pK_{CR} en fonction de la température à différentes forces ioniques.	130
Figure 3.13 pK_{CR} en fonction de la force ionique pour différentes températures.....	130
Figure 3.14 Spectres d'investigation sur l'éventuelle interférence de $CaCl_2$. $[CR]=2,1.10^{-5} M$	131
Figure 3.15 Variations de pK_{BPB} avec la température pour différentes forces ioniques	132
Figure 3.16 Variations de pK_{BPB} avec la force ionique pour différentes températures.....	133
Figure 3.17 La corrélation (2.65) s'ajustant le mieux aux points expérimentaux est celle définie pour $pK_{BPB}=3,836$	134
Figure 3.18 Alcalinités (Alc_2) mesurées dans la cuve et la CMA - Diagrammes de Contrôles.....	136
Figure 3.19 Vitesse de décroissance des deux absorbances dans les différentes solutions.....	137
Figure 3.20 Diagramme $A_{591}=f(A_{437})$ – Les causes de la dérive.....	138
Figure 3.21 Réaction du BPB avec les ions hydroxyde OH^- donnant naissance à une espèce transparente dans le spectre visible.....	138

Figure 3.22	Correction du point basique avec la corrélation $A_{591}=f(A_{437})$	139
Figure 3.23	Alcalinités (Alc_2) mesurées dans la cuve et la CMA - Diagrammes de Contrôles.....	140
Figure 3.24	Diagramme $A_{591}=f(A_{437})$ - Figure 3.20 après la correction du point basique.	141
Figure 3.25	Erreur Relative (Alc Théorique – Alc mesurée) dans les solutions intermédiaires de la gamme pendant 2 mois.....	143
Figure 3.26	Lac D'Aiguebelette (Vue Satellite). Situation géographique et point de prélèvement (Image Google Earth).....	148
Figure 3.27	MAC-1, photos.....	148
Figure 3.28	Anti-corrélation du pH et de la pCO_2 associée	150
Figure 3.29	MAC-1 - Diagramme CID- Alc pour les eaux d'Aiguebelette. Les étiquettes permettent de suivre l'évolution chronologique des deux grandeurs	151
Figure 3.30	MAC-1 – Diagramme pH- Alc pour les eaux d'Aiguebelette (spectrophotométrie). Barres d'erreur de 10 μM sur l' Alc et 0,005 unité sur le pH.	152
Figure 4.1	Double-Cellule de mélange et Spectrophotomètre assemblés (Photos INSU).....	194
Figure 4.2	Spectrophotomètre : Configuration Optique (Dessins de Michel Calzas, INSU)	195
Figure 4.3	La double cellule de mélange (Photos : INSU)	196
Figure 4.4	Spectrophotomètre pH-Alcalinité : Schéma de Fonctionnement (INSU).....	197
Figure 4.5	Configuration du Montage pour le bilan de fonctionnement préliminaire.....	199
Figure 4.6	Clapet anti-retour à bille – Schéma Général et clapet d'entrée de la cellule (avec le porte agitateur intégré).	204
Figure 4.7	Evolution de A_{592} au cours du temps (Cellule Alc , Blanc $NaOH$ 0,01 M, colorant chargé dans la pompe)	205
Figure 4.8	Schéma détaillé d'une micro pompe (modèle général) et adaptation sur la cellule de mélange.....	206
Figure 4.9	Impuretés dans un clapet anti-retour, cause des problèmes d'injection	206
Figure 4.10	Volume mort diffusant dans la cellule, le clapet anti-retour n'étant pas hermétique. ..	207
Figure 4.11	A_{575} et A_{592} mesurés sur 3 minutes – Graphiques de Contrôle - Exemples avec les plus fortes concentrations pour les deux indicateurs.	208
Figure 4.12	Variations de la DO du CR et du BPB (dans la CWA) en fonction de leur concentration dans la cellule.	210
Figure 4.13	Comparaisons des concentrations théoriques et « mesurées ». BPB Basique.....	212
Figure 4.14	MAC-1 . Les premières mesures d'APASCH dans le milieu naturel.....	213
Figure 4.15	pH calculé en fonction du nombre de coups de pompe délivrés (barre d'erreur : $\pm 0,005$ unité pH, $n=3$)	215
Figure 4.16	MAC-1 . APASCH . Gamme d'étalonnage et Mesures d'Evian*	216
Figure 4.17	Carte pH- Alc « 2 en 1 »	218

Figure 4.18 Le DataLogger d'APASCH.....	220
Figure 4.19 Datalogger – Ecran d'Accueil.....	220
Figure 4.20 Datalogger – Menu d'aide Contextuelle.....	221
Figure 4.21 Extrait de fichiers bruts enregistrés sur la CF.....	222
Figure 4.22 Conditionnement APASCH – Plans Prévisionnels (Dessins réalisés avec Google SketchUp).....	227
Figure 4.23 Conditionnement d'APASCH pour le terrain – Etapes de réalisations	228
Figure 4.24 Transmittances brutes dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.	229
Figure 4.25 Absorbances brutes dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.	230
Figure 4.26 Absorbances corrigées de A_{810} dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.	231
Figure 4.27 Tests en température : Etuve, Datalogger et carte électronique dans l'étuve, le reste du système étant à l'extérieur.	232
Figure 4.28 Rallonge des câbles entre l'électronique et le capteur.....	232
Figure 4.29 Test en température de l'électronique. Transmittances et températures enregistrées ..	233
Figure 4.30 Test en Température de l'électronique – Absorbances (corrigées de A_{810})	234
Figure 4.31 Tests température 100H – Le montage, la pompe à eau en circuit fermé et la sonde de température S2T (NKE).....	235
Figure 4.32 Test 100H – Transmittances brutes et températures (air et eau) mesurées au cours du temps	236
Figure 4.33 Test 100H – Absorbances corrigées de A_{810} pour la cellule pH et la cellule Alc.	237
Figure 4.34 APASCH Calibration pH. Diagramme $A_{575}=f(A_{435})$ en fonction de la concentration de CR dans la cellule et le pH.....	239
Figure 4.35 Extrapolation à aucune addition dans les 3 tampons et extrapolation du pH à aucune addition (point vert).....	242
Figure 4.36 APASCH Calibration Alc - Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ et comparaison avec des données antérieures.....	245
Figure 4.37 Echantillons de CWA après et avant filtration à $0,45 \mu\text{M}$ et ces mêmes CWA diluées dans NaOH (bleu) et HCl (jaune)	247
Figure 4.38 Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ Comparaison des absorbances obtenues avec APASCH directement ou via un mélange extérieur et celles obtenues sur le spectrophotomètre du laboratoire.	248
Figure 4.39 Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ Comparaison des absorbances obtenues avec des valeurs de « références ».....	249
Figure 4.40 MAC-2 . Calibration Alcalinité.....	251

Figure 4.41 MAC-2 . Photos de la mission.....	253
Figure 4.42 MAC-2 : Chronique Alcalinité avec APASCH et comparaison avec la méthode de Gran (points aberrants supprimés).....	254
Figure 4.43 MAC-2 : Chronique pH avec APASCH et comparaison avec des données potentiométriques	254
Figure 4.44 MAC-2 – Analyse des transmittances des « blancs » pour le pH et l'alcalinité.	255
Figure 4.45 MAC-2 . Cellules à la fin du déploiement. Le rinçage n'étant plus effectué, les indicateurs se sont accumulés dans les cellules.	256
Figure 4.46 Étapes d'étanchéification suite à la panne de pompe à eau (Photos : Antoine Guillot, INSU)	257
Figure 4.47 CWA contenant 2 M de NaCl ne présentant aucun dépôt de NaCl	258
Figure 4.48 APASCH . Calibration Alcalinité avant MAC-3.....	260
Figure 4.49 Chronique des pH mesurés (pH_2 , $pK_{CR}=8,267$) avec APACH et une électrode dans Evian* pendant 24 heures	263
Figure 4.50 Evian* 24 H – Comparaison des absorbances obtenues avec les données de calibration	264
Figure 4.51 Chronique des Alc mesurées avec APACH et la méthode de Gran dans Evian* pendant 24 heures.....	265
Figure 4.52 Alcalinité Evian* 24 H – Comparaison des absorbances obtenues avec les données de calibration et découpage de la chronique en quatre zones permettant de suivre l'évolution au cours du temps	266
Figure 4.53 MAC-3 : Chronique des pH mesurés (pH_2 , $pK_{CR}=8,045$) avec APACH et une électrode.....	268
Figure 4.54 MAC-3 pH : Comparaison des données avec celles de calibration	269
Figure 4.55 MAC-3 : Chronique des Alc mesurées (Al_2) avec APACH et la méthode de Gran... ..	270
Figure 4.56 MAC-3 Alc : Comparaison des données avec celles de calibration.....	271
Figure 4.57 Evian* 24H – Compilation de toutes les transmittances	272
Figure 4.58 MAC-3 – Compilation de toutes les transmittances.....	273
Figure 4.59 Évolutions de $A_{575(B)}$ (2cp) et $A_{592(B)}$ durant Evian* 24H	274
Figure 4.60 Comparaison de $A_{572(B)}(i\ cp) / A_{572(B)}(j\ cp)$ à sa valeur théorique (différence) avec les données de MAC-3.....	275
Figure 4.61 Ajouts croissants de CWA : Comparaison des absorbances mesurées et calculées	277
Figure 4.62 Dernière expérience sur la dérive des absorbances : Photos du montage	279
Figure 4.63 Evolutions des A_{591} obtenues avec APASCH directement ou via un Mélange Extérieur (ME) et celles obtenues sur le Spectrophotomètre du Laboratoire (SL).....	279
Figure 4.64 Corrélation des deux longueurs d'ondes : aucune dérive n'est observée durant le temps de l'expérience	280

Figure 4.65 En n'utilisant pas l'EV, plus aucune bulle ne se forme dans les tuyaux. La photo de droite a été prise à la fin de MAC-2, l'EV était alors utilisée et les bulles innombrables.....	281
Figure 4.66 Electrovanne.....	282
Figure 4.67 Implantation de la station de mesure CarboSeine à Bougival (jaune).....	284
Figure 4.68 Comparaison entre la calibration du jour (sel basique) et celle effectuée avec le sel acide de CR (corrigée des légères différences de concentrations entre les deux expériences)...	285
Figure 4.69 Déploiement Bougival : Photos.....	289
Figure 4.70 Déploiement Bougival : Évolutions des températures de l'air, de l'eau et Irradiance...	290
Figure 4.71 Déploiement Bougival : Chroniques pH.....	291
Figure 4.72 Déploiement Bougival : Chronique Alcalinité	292
Figure 4.73 Alcalinité : Comparaison aux données de calibration	293
Figure 4.74 Bougival : Récupération du capteur après sept jours de mesures (fréquence 6 min)	294

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Temps de résidence du C dans les principaux réservoirs calculés en considérant un état stationnaire entre ces derniers d'après {Baudin:2007ut}.....	13
Tableau 1.2 Estimation des incertitudes sur le calcul des paramètres en fonction du couple choisi dans le milieu marin. ({Millero:1995va})	33
Tableau 2.1 Équations spectrophotométriques de l'alcalinité - Composantes	87
Tableau 2.2 Modèle pH - Caractéristiques des variables.....	90
Tableau 2.3 Modèle Alcalinité - Caractéristiques des variables.....	91
Tableau 2.4 Coefficients d'extinction molaire du CR utilisés.....	93
Tableau 2.5 Coefficients d'extinction molaire du BPB utilisés.....	93
Tableau 2.6 Rapports d'absorbance mesurés dans les solutions intermédiaires.....	94
Tableau 2.7 Rapports d'absorbance mesurés dans les solutions intermédiaires.....	94
Tableau 2.8 Valeurs de K_{BPB}/K_{HFO} en fonction de pK_{BPB} et pK_{HFO}	95
Tableau 2.9 Valeurs de A_{591} correspondant à différents stades de neutralisation de HFO	96
Tableau 2.10 Incertitudes modélisées sur le pH en fonction de l'équation et du pH mesuré	97
Tableau 2.11 Incertitudes modélisées sur l'alcalinité en fonction de l'équation et du taux de neutralisation de HFO	98
Tableau 3.1 Valeurs de pH de la solution « tampon pH 4 » utilisées dans la détermination de pK_{BPB} et calculées par la méthode de Sillen.....	121
Tableau 3.2 CR – Coefficients d'extinction molaire et rapports associés.....	127
Tableau 3.3 Lois de variations en température des $\epsilon_{i(CR)}$ et le R^2 de la régression	127
Tableau 3.4 BPB – Coefficients d'extinction molaire et rapports associés.....	128
Tableau 3.5 Lois de variations en température des $\epsilon_{i(BPB)}$ et le R^2 de la régression	128
Tableau 3.6 Données Calculatoires à la détermination de pK_{CR}	129
Tableau 3.7 pH de la solution d'Evian bullée, mesuré avec une électrode et dans des conditions différentes.	129
Tableau 3.8 Valeurs de pK_{BPB} calculés en fonction de la température et de la force ionique.....	132
Tableau 3.9 Variations de pK_{BPB} avec la température calculées par les données de calibration.	133
Tableau 3.10 Alcalinités (Alc_2) des solutions intermédiaires mesurées dans la cuve, la CMA et celles calculées avec le point basique corrigé (Cuve Corrigée).....	141
Tableau 3.11 Différences (μM) entre l'alcalinité théorique (Alc_{TH}) et l'alcalinité mesurée (Alc_M) en fonction du taux de neutralisation de HFO (Valeurs absolues moyennes sur les quatre répétitions et sur les trois poches)	143
Tableau 3.12 Eaux minérales – Alcalinités mesurées selon Alc_2 (n=10) et Gran (n=3)	144

Tableau 3.13 Eaux minérales – Alcalinités recalculées suite à la correction.....	146
Tableau 3.14 pCO ₂ et CID calculés à partir des données de pH et d'Alc acquises durant MAC-1 par les méthodes spectrophotométriques et potentiométriques.	149
Tableau 4.1 Spécifications des capteurs SAMI-pH et SAMI-CO ₂	193
Tableau 4.2 Spécifications de la bouée Carioca sur la mesure de pCO ₂ et de la température	193
Tableau 4.3 Etapes successives d'un cycle de mesure du pH ou de l'Alc.	198
Tableau 4.4 Stabilité du signal : Ecarts à la moyenne (n=10)	201
Tableau 4.5 Absorbances mesurées sur un mélange préparé dans la cellule avec la micro pompe et un mélange (de référence) préparé à l'extérieur.	203
Tableau 4.6 A ₅₇₅ et A ₅₉₂ mesurés à différentes concentrations (coups de pompe) et écarts-types associés (n=19, 3 minutes).	208
Tableau 4.7 Masse Volumique des Indicateurs, volumes moyens délivrés et Ecarts-type (n=100).	209
Tableau 4.8 Paramètres des Corrélations Concentrations Théoriques – Concentrations « mesurées » et différences moyennes.....	212
Tableau 4.9 Test pH Eau Fraîche Aiguebelette MAC-1. Absorbances Mesurées, leur rapport et pH associé.....	215
Tableau 4.10 Test Alc Eau Fraîche Aiguebelette MAC-1. Absorbances Mesurées, Alc associées pour les calibrations et les tests sur un échantillon naturel.	216
Tableau 4.11 Coefficients de Steinthart-Hart des deux thermistances.....	224
Tableau 4.12 Étapes successives du cycle de mesure pH et Alc optimisé et durées associées	225
Tableau 4.13 Consommation des différentes étapes de la chaîne de mesure sous 12V.....	226
Tableau 4.14 Compositions et caractéristiques des solutions tampon utilisées pour la calibration du CR sur APASCH et opérations effectuées pour égaliser les force ioniques (Données {Lyde:2004ut} (Handbook) et {Bates:1973tx}).	238
Tableau 4.15 APASCH - pH - Incertitudes globales sur les absorbances mesurées	240
Tableau 4.16 Coefficients d'extinction molaire du CR dur APASCH, les écarts-types calculés pour les 12 répétitions sont donnés entre parenthèses.	241
Tableau 4.17 Valeurs de S et de e ₁ utilisées pour le calcul de e ₂ ^(S)	242
Tableau 4.18 pH calculé (pH ₂) des solutions intermédiaires de la gamme de calibration. Valeurs pour les 4 injections et valeur extrapolée à aucune addition, pH (0). Les écarts-type sont entre parenthèses (n=12).	243
Tableau 4.19 pH calculé par les différentes équations	243
Tableau 4.20 Coefficients d'extinction molaire du BPB et rapports associés après filtration de la CWA.....	249
Tableau 4.21 Alcalinités calculées (μM) par la méthode de Gran et la méthode spectrophotométrique (Alc ₂ et Alc _{Sb})	250
Tableau 4.22 MAC-2 – Calibration Alcalinité – Données d'absorbances.....	252

Tableau 4.23	Extrait de la chronique pH et comparaisons des différents modes de calcul	255
Tableau 4.24	Alcalinité Calculée d'un échantillon d'Evian* avec des CWA contenant des quantités décroissantes de NaCl.	259
Tableau 4.25	Paramètres optiques du BPB – Calibration avant MAC-3.....	261
Tableau 4.26	Calibration APASCH avant MAC-3 – Calcul des alcalinités (en μM) des points intermédiaires de la gamme avec les données d'absorbances acquises (Alc_2) et comparaison avec la méthode de Gran.....	261
Tableau 4.27	MAC-3 – Comparaison des alcalinités calculées selon la méthode spectrophotométrique et la méthode potentiométrique (premières heures négligées).....	270
Tableau 4.28	Comparaison des $A_{572(\text{B})}(i \text{ cp}) / A_{572(\text{B})}(j \text{ cp})$ (rapport calculé) à leur valeur théorique avec les données de MAC-3	275
Tableau 4.29	Influence du volume ajouté de CWA - Données.....	276
Tableau 4.30	Evolution des pentes iso-alcalinité en fonction de l'alcalinité de l'échantillon donc du pourcentage de neutralisation de HFO	277
Tableau 4.31	Alcalinité (μM) des eaux minérales mesurées par la méthode de Gran et la méthode spectrophotométrique. Les écarts-type sont présentés entre parenthèse ($n=3$ pour Gran, $n= 5$ pour Alc_2 et Alc_3).....	287

LISTE DES ABBREVIATIONS

BPB : Bleu de BromoPhénol

CB : Crystal Ball

CMA : Cellule de Mélange Adaptable (sur le spectrophotmètre du laboratoire)

CR : Rouge de Crésol

CWA : Colored Weak Acid (solution réactive pour la mesure de l'alcalinité)

DL : Data-Logger

DR : Dye Ratio (expression spectrophotométrique du rapport $[L^2]/[HL^-]$)

EV : Electrovanne

F_{CWA} : Concentration d'acide formique dans la solution réactive

F_{OT} : Concentration d'acide formique dans la solution mesurée

HFO : Acide Formique

K_{BPB} : Constante de dissociation de bleu de bromophénol

K_{CR} : Constante de dissociation du rouge de crésol

K_{FO} : Constante de dissociation de l'acide formique

L_T : Concentration d'indicateur coloré dans la solution mesurée

ϕ_{CWA} : F_{OT}/L_T (avec L_T déterminé par une mesure d'absorbance)

TAC : Titre Alcalimétrique Complet

INTRODUCTION GENERALE : CONTEXTE, ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX ET INTERETS DU PROJET

Les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) représentent aujourd'hui une grande part des émissions de gaz à effet de serre. Elles proviennent en grande partie de la combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz et charbons) et sont tenues comme étant la cause du réchauffement climatique observé depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Cette explication fait l'objet d'une récente controverse venant mettre en doute, non pas les causes mais plutôt l'ampleur de ce réchauffement attribuée aux gaz à effet de serre. Malgré le développement d'énergies alternatives, les énergies fossiles assurent encore aujourd'hui la majorité de la consommation mondiale en énergie primaire et qui selon la plupart des scénarios prospectifs, ne fera qu'augmenter.

Ce réchauffement climatique est atténué par les océans, capables d'absorber une grande partie des émissions de CO_2 et ainsi tenter de compenser un déséquilibre ne faisant qu'augmenter depuis la révolution industrielle et l'explosion des émissions anthropiques. L'océan est en effet le principal puits de carbone planétaire, mais depuis dix ans, sa capacité d'absorption a diminué. De par ces quantités de plus en plus importantes de CO_2 séquestré, les océans ont vu leurs eaux s'acidifier, signe évident d'une saturation globale. Probable catastrophe écologique, l'impact de ce processus d'acidification sur la flore et la faune marine est encore obscur et fait l'objet de nombreux programmes de recherche internationaux. Face à ces changements climatiques globaux et à une pression sociétale grandissante, l'observation de l'augmentation de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère a certainement largement initié l'émergence de nombreuses questions scientifiques. Or, l'étude du cycle du carbone est une problématique complexe puisque cet élément intervient dans de nombreux processus (industriels, géologiques, climatiques, biologiques) mettant en jeu les différents réservoirs de la planète (hydrosphère, biosphère, lithosphère et atmosphère) dans lesquels il peut se retrouver sous ses trois phases (dissous dans un liquide, solide sous forme de calcite par exemple ou gazeux). Dans ce contexte de changements globaux, la connaissance des flux entre les réservoirs

et des réactions faisant intervenir les espèces du carbone est indispensable à une meilleure compréhension du cycle biogéochimique de cet élément.

Le rôle joué par les eaux continentales (lacs, rivières et eaux souterraines) dans ce cycle, a longtemps été sous-évalué de part leur faible proportion de couverture de la surface terrestre (3%). Depuis quelques années maintenant, leur rôle est clairement avéré {Cole:2007gp ; Tranvik:2009td} suscitant un intérêt grandissant de la communauté scientifique à leur égard. Il a été montré que les émissions globales annuelles de CO_2 des eaux continentales vers l'atmosphère sont du même ordre de grandeur que l'absorption de CO_2 atmosphérique par les océans. De plus, la quantité de carbone organique piégée dans les sédiments continentaux excéderait celle piégée dans les sédiments océaniques. Cette contribution importante au cycle global du carbone provient donc d'une forte réactivité biogéochimique. Ces milieux sont en effet le siège de nombreuses réactions consommant ou rejetant du CO_2 : échanges gazeux eau/atmosphère, photosynthèse/respiration, précipitation/dissolution de calcite). Ces réactions constituent un système triphasique complexe souvent défini comme le système (des) carbonate(s) et pouvant être assimilé au cycle aquatique du carbone.

Il est en général prépondérant dans les milieux aquatiques continentaux {Stumm:1996ud ; Michard:2002vk} et est défini par quatre variables que sont le pH (concentration en ions H^+), la fugacité de CO_2 ($f\text{CO}_2$) souvent assimilée à la pression partielle ($p\text{CO}_2$), le Carbone Inorganique Dissous (CID, représentant la somme des espèces inorganiques dissoute du carbone) et l'alcalinité (Alc). Cette grandeur analytique directe (résultat d'une titration acide) est de loin la plus subtile à saisir des quatre et je la définirai dans un premier temps comme l'excès de bases (selon Brønsted, c'est-à-dire les accepteurs de protons) par rapport aux acides (les donneurs), mesurant en quelque sorte « la réserve de bases disponibles pour absorber les acides (faibles) ». Les quatre variables sont liées par une série d'équations et la connaissance de deux d'entre elles permet de recalculer les deux autres {Park:1969vx}. Il sera toujours plus judicieux de mesurer les variables dont la connaissance doit être la plus précise possible car le calcul est une source d'erreur, du fait des inévitables approximations et de la précision relative des constantes thermodynamiques utilisées dans le calcul.

L'une des limitations essentielles aux études concernant le système carbonate dans les eaux continentales, réside dans l'absence de moyens de mesure *in situ* et haute fréquence permettant de fournir des données robustes à des résolutions temporelles satisfaisantes. En effet, ces

milieux peuvent présenter des variations à des échelles de temps horaires. Il apparaît donc nécessaire d'obtenir de longues séries de données – de deux des quatre variables du système carbonate – et ce à des pas de temps infra horaires. Seuls des systèmes de mesure automatisés autonomes, des « capteurs » comme on les appelle communément, permettent de répondre à ces objectifs.

Ayant quatre paramètres mesurables, six combinaisons de variables expérimentales sont donc possibles. Elles ne sont pas toutes équivalentes et le choix de la plus appropriée résulte de plusieurs considérations tant sur le plan théorique que pratique. Elles ne sont tout d'abord pas équivalentes en terme de distinction des processus biogéochimiques (échanges gazeux, photosynthèse/respiration, précipitation/dissolution de calcite), certains couples donnant plus d'informations que d'autres quant aux réactions dominant le milieu étudié {Michard:2002vk}. Le choix des variables mesurées (toujours plus juste que le calcul) sera donc dicté par le « problème environnemental » considéré. La second point de divergence des différentes combinaisons réside dans la propagation des incertitudes expérimentales lors du calcul des deux autres paramètres {Millero:1995va}. Selon la combinaison utilisée, elle peut être importante et ainsi annihiler toute prétention d'accession au système carbonate dans son ensemble; pour ne donner qu'un exemple, le couple CID-Alc qui apparaît comme particulièrement performant quant à la description des processus, mais dans des eaux faiblement tamponnées avec un pH compris entre 7,5 et 9 (ce qui est le cas pour une grande partie des eaux continentales), ces deux grandeurs ayant des valeurs voisines conduisant à une (très) mauvaise détermination de pH et de la $p\text{CO}_2$: une erreur de 2% sur l'alcalinité et de 5% sur le CID entraîne une incertitude sur le pH proche de une unité ! {Michard:2002vk}. Cet exemple frappant, qui mérite d'être souligné, montre bien le compromis qu'il est nécessaire de trouver entre le niveau de description des processus biogéochimiques souhaité et les précisions obtenues sur les paramètres calculés. A cet égard, c'est le couple pH-Alc qui apparaît comme le compromis le plus acceptable mais d'autres considérations, concernant cette fois-ci la méthode de mesure en elle-même, entrent en ligne de compte.

L'ambition d'une description du système carbonate dans son ensemble nécessite bien entendu une méthode de mesure la plus juste et la plus précise possible mais ces critères de performances analytiques ne sont pas les seuls à prendre en considération. En effet, afin de

répondre aux contraintes relatives à l'acquisition de données pertinentes pour l'étude du système carbonate, la méthode de mesure adoptée se doit d'être fiable et rapide d'exécution (afin d'obtenir de longues séries de données à haute fréquence) mais aussi simple et commode à mettre en œuvre permettant son adaptation à des systèmes autonomes dédiés à une mesure *in-situ*.

Le couple pH-Alcalinité constitue la combinaison historiquement la plus employée à travers l'approche potentiométrique, motivée par le fait que le matériel employé soit peu onéreux et relativement simple d'utilisation (électrodes) mais aussi commun aux deux paramètres (mesure du pH avant et après acidification de l'échantillon). Cependant, leurs utilisation entraîne plusieurs types d'inconvénients les rendant inutilisables en vue d'applications fines de monitoring *in-situ* nécessaires à l'étude du système carbonate : dérive lors de mesures temporellement étendues nécessitant un étalonnage régulier, manque de précision (bruits électriques et mécaniques), instabilité dans les échantillons mal tamponnés et une procédure de calibration inadaptée aux eaux de faible force ionique {Bates:1973tx ; Millero:1995va ; French:2002vn; Liu:2006jd}.

Concernant l'alcalinité, l'approche initialement introduite consiste en une mesure de pH faisant suite à une titration acide en une étape (acide fort, pH final inférieur à 4) {Culberson:1970ty}. S'appuyant sur ce principe, de multiples variantes (ajout d'acide en deux étapes, titration pas à pas) associées à des traitements de données de plus en plus performants {Gran:1952gf ; Dickson:1981ja} ont conduit à de très hauts niveaux de précision. Mais ces performances sont le prix d'un appareillage relativement lourd et complexe rendant ces méthodes difficilement adaptables à des systèmes de mesure *in-situ* autonomes et limitant généralement les analyses à des échantillonnages discrets et une analyse au laboratoire. Dans le cas d'eaux contenant des espèces dissoutes réduites (eaux anoxiques), ces méthodes *ex-situ* présentent des risques de détérioration de l'échantillon (modification de l'alcalinité) suite à l'oxydation durant le transport, le stockage ou l'analyse de ces composés réduits.

L'utilisation d'indicateurs colorés (sulfonephthaléines) associés à une mesure spectrophotométrique est une des options ayant de grands avantages comparée à l'approche potentiométrique. Le principe de cette méthode repose sur les propriétés acido-basiques et

optiques de l'indicateur coloré utilisé. L'une des grandes applications « modernes » de cette méthode, initialement introduite au milieu du XVIII^{ème} siècle, est la mesure de pH. D'abord utilisée pour des mesures dans l'eau de mer {RobertBaldo:1985dz ; Byrne:1987dq}, la méthode a récemment été adaptée aux eaux continentales {Yao:2001wu ; French:2002vn; Yuan:2008bj}. Le premier avantage de la spectrophotométrie concerne ses performances analytiques. Les précisions expérimentales atteintes sont inférieures au milli^{ème} d'unité pH, un ordre de grandeur inférieur aux précisions obtenues par les meilleures électrodes. Aussi, les indicateurs colorés ont l'avantage de s'équilibrer très rapidement (quelques secondes) répondant ainsi au besoin de résolution temporelle. La méthode, basée sur la mesure de rapports d'absorbances, permet de s'affranchir de tout risque de dérive lors de mesures temporellement étendues. Enfin, elle ne nécessite qu'une seule et unique étape de calibration préliminaire au laboratoire (détermination des paramètres optiques et thermodynamiques de l'indicateur coloré utilisé). Toutes ces caractéristiques montrent bien l'apport de la spectrophotométrie, la rendant particulièrement adaptée à son utilisation dans des systèmes autonomes et répondant ainsi aux contraintes relatives à l'acquisition de données pertinentes pour l'étude du système carbonate, contrairement à la potentiométrie.

Dans l'élan de ces mesures de pH et montrant des performances sans précédents, la spectrophotométrie fut adaptée à la mesure de l'alcalinité. La méthode initialement proposée est une adaptation de la méthode de {Culberson:1970ty} où le pH de fin de titration (ajout de l'acide en une seule étape) est déterminé à l'aide d'un indicateur coloré, la méthode spectrophotométrique ayant montré tous ces avantages {Breland:1992fh}. Cette méthode, du fait de l'utilisation d'un acide fort pour la titration, ne permet une mesure juste et précise que dans une gamme d'alcalinité restreinte, la limitant en général à des applications marines. En effet, dans les eaux continentales, l'alcalinité peut être très variable {Michard:2002vk} et l'utilisation d'un acide faible permet de travailler sur une gamme d'alcalinité plus étendue. La méthode, de part sa rapidité, fut donc adaptée aux eaux continentales éventuellement anoxiques {Podda:1994to} puis aux eaux porales des sédiments {Sarazin:1999va}. Pourtant, l'emploi de ces méthodes dans des systèmes automatisés soulève des difficultés certaines car elles nécessitent une connaissance exacte du volume d'acide ajouté (encore plus pour l'acide fort) et un effort de standardisation important. Contrairement au pH spectrophotométrique qui, depuis une vingtaine d'année maintenant, est bien maîtrisé par la communauté (la preuve en est

que des capteurs sont déjà commercialisés), il apparaît pour l'alcalinité encore un certain manque méthodologique permettant une adaptation relativement simple dans des systèmes de mesures automatisés.

A la lueur des nombreuses préoccupations et enjeux environnementaux énoncés précédemment, le présent projet a un double objectif.

Le premier objectif du travail est de combler le manque méthodologique précédent sur la mesure de l'alcalinité en développant une méthode la plus adaptée possible à des systèmes *in-situ* autonomes. La méthode mise au point dans ce travail, basée sur les travaux de {Michard:2002vk}, consiste en une mesure à deux longueurs d'un échantillon, auquel une solution colorée d'acide faible (acide formique et bleu de bromophenol) est ajoutée.

Le second objectif est d'adapter la méthode de mesure spectrophotométrique commune au pH et à l'alcalinité dans un capteur de mesure autonome, *in-situ* et haute fréquence. Le couple pH-Alc, déterminé simultanément par une méthode qui a montré toutes ses performances autant sur le plan analytique qu'en terme de simplicité et de rapidité d'exécution (spectrophotométrie à deux longueurs d'ondes), permettra de répondre de manière satisfaisante aux contraintes qu'implique une étude pertinente du système carbonate dans les eaux continentales.

Le premier chapitre, résolulement bibliographique, présente la géochimie du carbone de manière générale puis en focalisant sur le système des carbonates ainsi qu'un état de l'art sur sa mesure.

Le second chapitre s'attache à décrire en détail le principe des deux méthodes ainsi que les caractéristiques des indicateurs utilisés. Dans un second temps les développements mathématiques permettant d'aboutir aux expressions spectrophotométriques du pH et de l'alcalinité seront présentés auxquelles s'adjoint une étude de sensibilité.

Le troisième chapitre se veut expérimental et s'attache à la mise au point et à l'évaluation des deux méthodes spectrophotométriques. Etant l'une des contributions originales de ce travail, c'est l'alcalinité qui a été au centre des préoccupations occupant une part importante du travail mené.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit répond au second objectif de ce projet, il décrit l'intégration et la mise au point des deux méthodes dans un système de mesure autonome *in-situ* et haute fréquence. Le développement fut mené conjointement au laboratoire et dans le milieu naturel, se confrontant ainsi aux contraintes qu'impliquent les mesures *in-situ*.

Yacine DARMOUL
IPGP-SPC Equipe Géochimie des Eaux
NKE Instrumentation
Sept. 2012

CHAPITRE I

Géochimie du Carbone : Du Cycle Global Jusqu'à la Mesure Des Paramètres De Son Cycle Aquatique

« Ce qui est incompréhensible, c'est que le monde soit compréhensible »

Albert Einstein – *Le Monde*

CHAPITRE 1.

GEOCHIMIE DU CARBONE : DU CYCLE GLOBAL JUSQU'A LA MESURE DES PARAMETRES DE SON CYCLE AQUATIQUE

Une partie des éléments décrits ci-après sont tirés des excellents documents et ouvrages suivants:

- Géochimie – Géodynamique et Cycles. Albert Jambon et Alain Thomas (ed. Dunod)
- Cours Master 1 SGE. Univ. Paris 7 – Métrologie de l'environnement M. Didier Jezequel
- Cours – La mesure du pH. M. Didier Jezequel
- Chimie des Eaux naturelles Principes de Géochimie des Eaux M. Gil Michard 2002 (ed. Publisud)
- Thèse De Mlle. Emily Lloret 2010 IPGP
- Thèse De M. Nathaniel Bensoussan 2004 Univ. Aix Marseille II

1.1 LES ESPÈCES DU CARBONE

Le carbone est un élément chimique de la famille des cristallogènes (colonne IV A), de numéro atomique 6. Il est formé en masse par nucléosynthèse dans le cœur des étoiles massives suite à la fusion de trois noyaux d'Hélium (réaction triple alpha).

On connaît huit isotopes du carbone. Cinq d'entre eux sont des radioéléments de période extrêmement courte. Sur les trois restants, deux sont stables dans la nature : ^{12}C (98,89%) et ^{13}C (1,11%). Le troisième, ^{14}C est radioactif mais de période relativement longue (5730 ans). Les abondances relatives $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ peuvent varier suite à des phénomènes de fractionnement et, de la mesure de celui-ci découlent de nombreuses applications en géochimie. Le ^{14}C , outil de datation bien connu, est formé naturellement dans la haute atmosphère par l'interaction entre le rayonnement cosmique et les atomes d'azote et d'hydrogène.

« Les chimistes ont pour habitude de distinguer le 'carbone organique' du 'carbone inorganique', le premier étant réputé provenir de la matière vivante, le second de tout le reste. Ce distinguo n'est guère efficace dans les problèmes de biogéochimie. Faudrait-il distinguer le CO_2 émis par les volcans, du CO_2 provenant de la respiration ? Il n'existe aucun critère permettant, à la simple vue de la constitution d'une molécule carbonée, de classer son carbone dans une catégorie ou l'autre. On se

conformera cependant à l'usage qui veut que le 'carbone organique' soit celui des molécules participant directement au cycle vital, tout en ne perdant pas de vue le fait que le cycle des formes 'inorganiques' (minérales) du carbone sera souvent tributaire des processus biologiques' extrait de Géochimie – Géodynamique et Cycles. Albert Jambon et Alain Thomas

1.2 LE CARBONE DANS LES TROIS PHASES

1.2.1 Particulaire

Les composés minéraux inorganiques du carbone sont peu variés et se réduisent à deux catégories : d'une part, de rares minéraux composés de carbone pur (graphite, diamant) et d'autre part, aux carbonates très abondants. On comptera dans cette catégorie la calcite (rhomboédrique) et l'aragonite (orthorombique) de formule CaCO_3 , la calcite magnésienne (5-15% de Mg) et la dolomite de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Les composés organiques sont infiniment plus variés et plus complexes. On les trouve sous forme d'hydrocarbures et de houille dans certaines roches ou dispersés dans la matière interstitielle des roches sédimentaires (le kérogène). S'ajoutent aussi toutes sortes de particules organiques terrestres (bactéries, dinosaures) ou en suspension dans les eaux (plancton, baleine).

1.2.2 Gazeuse

Les composés carbonés gazeux se retrouvent dans l'atmosphère et sous forme dissoute dans les eaux et associées aux réservoirs souterrains de combustibles (hydrocarbures, houille). Le constituant le plus connu est le dioxyde de carbone (CO_2) qui est la forme la plus oxydée de carbone (+IV). Il existe aussi le monoxyde de carbone (CO) (+II) et le méthane (CH_4) qui est la forme la plus réduite (-IV). Les rejets anthropiques ont ajouté d'autres gaz (traces), comme les chloro-fluorocarbones abrégés « CFC » ou halocarbones.

1.2.3 Dissoute

Le carbone inorganique dissous (CID) comprend le CO_2 , l'acide carbonique et le CO_2 partiellement hydraté (les deux espèces sont indiscernables et regroupées sous le terme H_2CO_3^*), l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} . Dans ces espèces, le degré d'oxydation est le même (+IV). On reviendra en détail sur ces espèces et les équilibres dans lesquels elles sont mises en jeu étant au cœur des préoccupations de ce travail.

Le carbone organique dissous (COD) comprend un spectre infiniment vaste de composés (glucides, lipides, acides humiques et fulviques) rarement identifiés individuellement dans les analyses courantes.

1.3 LES RÉSERVOIRS

Le cycle global du carbone met en jeu plusieurs réservoirs que sont l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère (Figure 1.1). Ce dernier réservoir est le plus grand (environ 50.10^6 Gt de C), constitué par les roches sédimentaires carbonatées et les matières organiques fossiles (kérogène). Les premières proviennent de la précipitation des carbonates, le carbone y est stocké sous forme oxydée. Les secondes sont formées par fossilisation de la matière organique produite par la biomasse. Le carbone y est stocké sous sa forme réduite. Ces dernières comprennent bien sûr charbons et pétroles, mais aussi la matière organique contenue dans toutes les roches sédimentaires. Le second grand réservoir de carbone est l'hydrosphère avec 39.10^3 Gt de C majoritairement sous forme inorganique. Les deux autres réservoirs, la biosphère et l'atmosphère, plus petits, contiennent respectivement 610 et 760 Gt de C. {Kump:1999wc}.

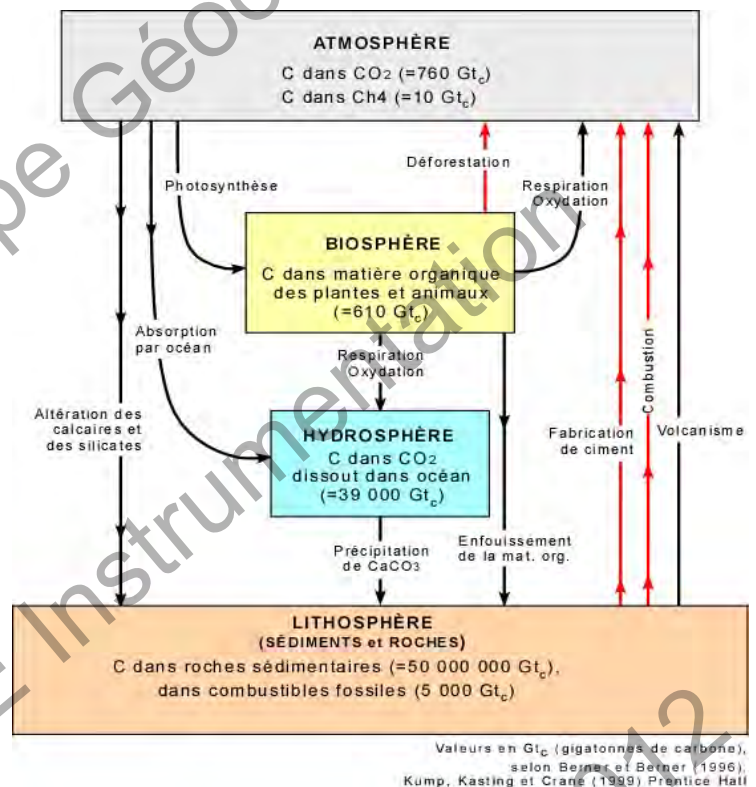


Figure 1.1 Cycle global du Carbone et flux associés. D'après {Kump:1999wc}

Le cycle du carbone est donc l'ensemble des processus biogéochimiques permettant le stockage à plus ou moins long terme du carbone dans les différents réservoirs et le transfert entre ces réservoirs. Les différentes formes du carbone participent au cycle global à des échelles spatiales et temporelles différentes mais ont toutes un lien avec le CO₂ atmosphérique qui sera

soit le point de départ ou d'aboutissement de ces formes du carbone. Les temps de résidence des différentes formes du C dans les réservoirs sont disparates (Tableau 1.1).

Les réservoirs de surface, tels que l'atmosphère, la biosphère et les océans sont de petite taille et le carbone y est recyclé en quelques centaines d'années. Les réservoirs plus profonds (géologiques), présentent des temps de résidence de l'ordre de 300 millions d'années. Les transferts de carbone entre les différents réservoirs doivent par conséquent être considérés à des échelles de temps différentes.

Réservoirs	Temps de Résidence (Années)
Atmosphère	4
Océan	430
Végétation	5
Sols (C organique)	27
Lithosphère (C inorganique)	325.10 ⁶
Lithosphère (C organique)	290.10 ⁶
dont combustibles fossiles	600

Tableau 1.1 Temps de résidence du C dans les principaux réservoirs calculés en considérant un état stationnaire entre ces derniers d'après {Baudin:2007ut}.

1.4 CONTRIBUTION DES EAUX CONTINENTALES AU CYCLE DU CARBONE

L'importance des eaux continentales dans le cycle du carbone est de plus en plus reconnue {Tranvik:2009td ; Cole:2007gp}, certains auteurs allant jusqu'à parler de « limnologie carbocentrique » {Prairie:2008eu}. Bien que récemment revue à la hausse, leur superficie totale reste modeste à l'échelle du globe : 4 600 000 km², soit 3% de la surface des continents {Downing:2006vj}. Leur contribution importante vient donc de leur forte réactivité biogéochimique.

{Cole:2007gp} ont proposé la représentation dénommée *active pipe model* (« modèle du tuyau actif ») pour mettre en évidence cette importance et schématiser le bilan carbone des eaux douces à l'échelle planétaire (Figure 1.2). Elles recevraient environ 2,9 Pg de carbone (minéral et organique) par an des terres, mais n'en délivreraient que 0,9 Pg aux océans. Selon les dernières estimations, les 2 Pg restant se répartiraient en 1,4 Pg vers l'atmosphère {Tranvik:2009td ; Duarte:2008dy ; Downing:2006vj} et 0,6 Pg seraient sédimentés sous forme organique ou de calcite {Tranvik:2009td ; Einsele:2001ij ; Dean:1998wc}. Dans ce bilan, les

lacs représenteraient 0,53 Pg d'émissions vers l'atmosphère et la quasi-totalité de la sédimentation.

Les écosystèmes carbonatés représentent environ la moitié de la superficie totale des lacs {Wetzel:2001uj ; Hammer:1986va} et, de par leur DIC élevé, contribuent de façon importante aux émissions de CO₂ {Duarte:2008dy}, bien que cette importance n'ait pas été évaluée précisément.

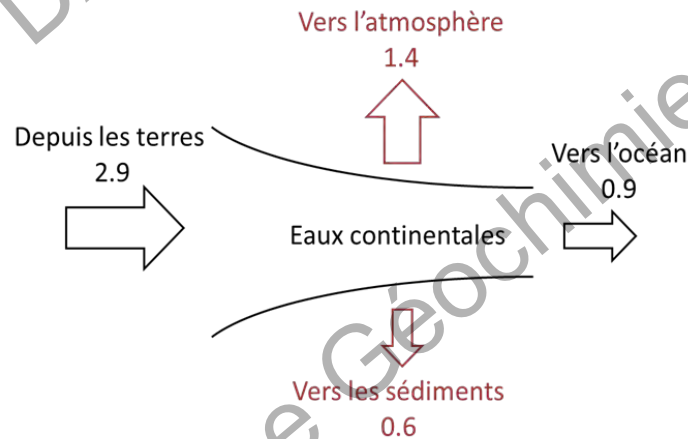


Figure 1.2 Flux de Carbone à travers les eaux continentales (Pg.an⁻¹) (Tranvik et al, 2009)

Dans le futur, les apports croissants de nutriments dus à l'anthropisation, l'augmentation de la pCO₂ et un potentiel réchauffement atmosphérique auront sans doute des conséquences importantes sur ce cycle. Une probable augmentation de la production primaire des bassins versants conduira à des modifications à la fois qualitatives et quantitatives des apports de carbone organique {Sobek:2007tg ; Canham:2004gf}. Néanmoins, la production primaire sera également augmentée dans les lacs, favorisant la consommation de matière organique autochtone par les consommateurs. Cela se traduira sans doute par une diminution des émissions nettes de CO₂ et un accroissement de la sédimentation et de l'export vers les océans {Cardille:2009th ; Jansson:2008gj}.

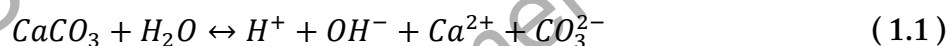
1.5 LES ORIGINES DES DIFFÉRENTES FORMES DU CARBONE

1.5.1 Le Carbone Inorganique

Le carbone inorganique provient essentiellement du lessivage des minéraux carbonatés, du CO₂ atmosphérique et du CO₂ contenu dans les sols (forme dissoute) et les roches sédimentaires (forme particulaire) {Meybeck:1993gy}. Ayant pour origine l'érosion mécanique des roches sédimentaires, il ne participe pas au cycle global du CO₂. La forme commune du carbone inorganique dissous est l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ mais c'est l'ensemble des espèces formant le système carbonate qui représente le CID; et les occasions ne manqueront pas de détailler cette grandeur dans la suite du manuscrit.

Dans les environnements à roches carbonatées (20% des roches sédimentaires), formées au minimum de 50% de minéraux carbonatés (calcite, aragonite, dolomite), 50 % du carbone inorganique dissous a pour origine le lessivage et la dissolution de leurs minéraux {Lloret:2010wc}.

Ce processus peut se résumer à l'équilibre (1.1) qui illustre bien l'altération des calcaires et leur régénération biogénique.

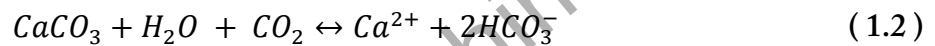


L'autre origine du carbone inorganique dissous est la dissolution des minéraux silicatés et carbonatés qui se produit lorsque l'acide carbonique (issu du CO₂ atmosphérique dissolu dans l'eau de pluie ou issu de la respiration autotrophe et de la dégradation de la matière organique), dissous dans l'eau contenue dans les sols, entre en contact avec les roches et les surfaces continentales. Il a été démontré que la lithologie est la composante dominante dans ces processus d'altération chimique {Bluth:1994dy ; Louvat:1997vy ; Dupre:2003eo}. Les roches carbonatées et basaltiques sont parmi les roches les plus facilement altérables (les basaltes étant beaucoup moins que les carbonates), loin devant les granites {Meybeck:1987vf}¹.

¹ Quelques données permettent de fixer les idées : l'alcalinité des eaux de granite du Margeride est comprise entre 40 et 350 µmol.L⁻¹, les eaux de Corse entre 200 et 400 µmol.L⁻¹. Celle des eaux de basaltes de Devès (Puy en

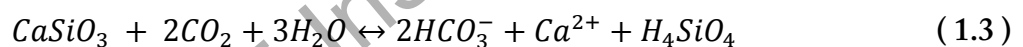
L'altération des roches joue un rôle important dans le cycle du C car elle permet la consommation de CO₂ (atmosphérique ou des sols) lors de la dissolution des minéraux mais aussi la création de CO₂ lors de la formation des carbonates dans l'océan.

L'altération des carbonates donnée par l'équilibre (1.2) illustre bien l'altération des calcaires et leur régénération biogénique. L'altération (réaction dans le sens direct, de gauche à droite) permet de piéger une mole de CO₂ atmosphérique alors que la précipitation de calcite dans l'océan (réaction opposée) rejette une mole de CO₂ dans l'atmosphère. Ce système présente donc un bilan nul vis-à-vis du dioxyde de carbone.



L'inefficacité de l'altération puis la précipitation de CaCO₃ dans le contrôle du CO₂ est vraie à l'état stationnaire. Dans un état transitoire comme celui que l'on connaît actuellement, on peut penser que l'élévation de CO₂ va entraîner une augmentation de l'altération sur le continent et une diminution de la précipitation dans les océans, conduisant à une augmentation de Ca²⁺ et de l'alcalinité dans l'hydrosphère. Cet état transitoire se terminera quand ces augmentations dans l'océan conduiront à une ré-accélération de la précipitation.

Des travaux pionniers {Garrels:1971wz ; Walker:1981eo ; Berner:1983uk} ont constaté que c'est essentiellement l'altération des roches silicatées qui affecte le cycle du carbone. L'altération de ces silicates peut se résumer à l'équilibre (1.3) suivant :



Tout le carbone emprunté à l'atmosphère transite par le réservoir des silicates et est exporté sous forme d'ions hydrogénocarbonate à l'océan. Cet apport océanique est résorbé comme précédemment par la sécrétion biogénique; cependant, comme deux moles de HCO₃⁻ n'apportent qu'une mole de CO₂, le bilan est cette fois-ci déficitaire et il y a un prélèvement net de CO₂ dans l'atmosphère.

1.5.2 Le Carbone Organique

L'origine du carbone organique dans les rivières peut être autochtone (production primaire interne) ou allochtone (matière organique des sols, nappes souterraines ou contenu dans les roches sédimentaires tel que les pétroles et kérogènes)

La production organique primaire dans les cours d'eau dépend de la production photosynthétique assurée par le phytoplancton. Elle dépend de deux paramètres principaux : le débit et la pénétration de la lumière. Ce développement se fera préférentiellement dans des zones à faibles débits (plaines alluviales) et rarement dans des cours d'eau turbides où la pénétration de lumière est difficile.

La matière organique des sols dépend de la production primaire terrestre, qui est assurée principalement par les végétaux aériens et les lichens (algues vivant en symbiose avec des champignons). Ceux-ci produisent grâce à la photosynthèse de la matière organique. Une fois morte, cette matière organique est dégradée et transformée par les microorganismes présents dans les sols; l'humus ainsi formé va servir à la croissance des autres végétaux en leur fournissant des éléments nutritifs (azote, phosphore..).

La quantité de carbone organique présente à la surface du globe est répartie entre les plantes terrestres, la litière et la surface des sols (0-1 mètre de profondeur). Les forêts intertropicales et équatoriales sont les écosystèmes les plus riches en carbone. Les prairies et toundra accumulent le plus de carbone dans les sols car c'est en forêt que le recyclage de la matière organique est le plus actif.

Le bilan net photosynthèse-respiration prélève le CO_2 atmosphérique pour le stocker provisoirement dans les sols du continent. Les fleuves apportent ce carbone organique (particulaire et dissous) jusqu'à l'océan, où il est en partie réoxydé en CO_2 tandis que le reste se dépose par la production primaire (appelée aussi pompe biologique). Le peu qui parvient à être préservé finit par être incorporé aux roches crustales. Celles-ci sont lentement érodées et le carbone organique particulaire finit par s'oxyder en CO_2 . L'érosion est donc le processus principal de dégradation des sols {Lal:2001kt ; Lal:2003fx ; Valentin:2005ju}. Pour un ordre d'idée, la surface des terres émergées soumises à l'érosion hydrique et éolienne est estimée à 12 ou 13 % de la surface terrestre {Lal:2001kt}. Le ruissèlement représente la forme la plus

fréquente d'érosion avec environ 8% des terres émergées soumises à ce dernier qui va surtout affecter la litière et les couches superficielles des sols (0-30 m).

1.6 LE SYSTÈME DES CARBONATES

La chimie du CO_2 est d'un intérêt substantiel du fait de l'implication du CO_2 dans une grande variété de processus biogéochimiques. A la différence de l'atmosphère où le CO_2 est la forme majoritaire de carbone inorganique, la chimie aquatique du CO_2 est relativement complexe. On peut considérer ce système comme le cycle aquatique du carbone (Figure 1.3).

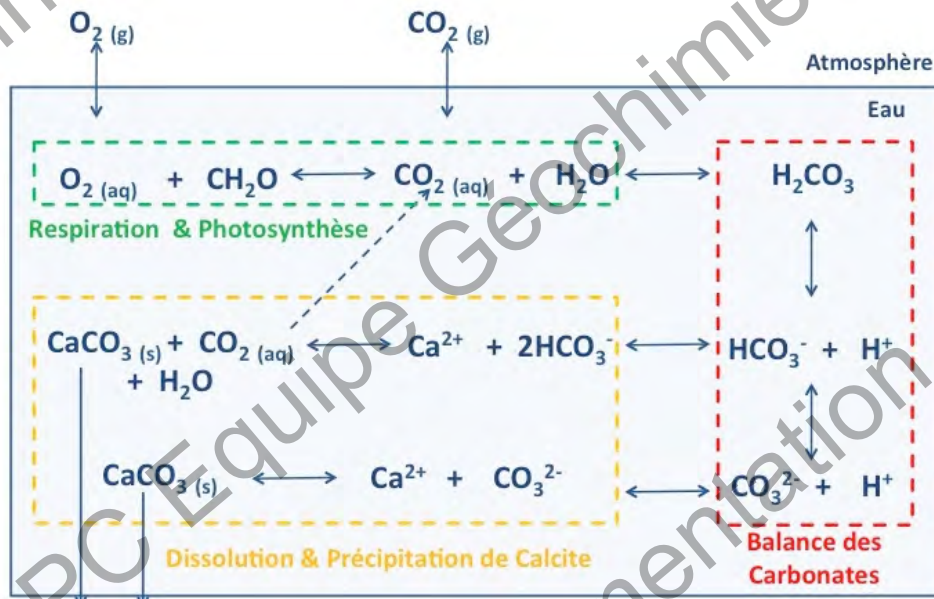
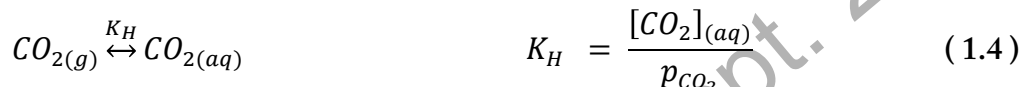


Figure 1.3 Représentation des différentes réactions d'échange qui régissent les équilibres du système carbonate

1.6.1 Le Carbone Inorganique Dissous

Dans un système biogéochimique, les échanges du CID peuvent être décrits par plusieurs équilibres fondamentaux.

D'abord, le CO_2 atmosphérique peut s'introduire dans l'eau selon l'équilibre (1.4)



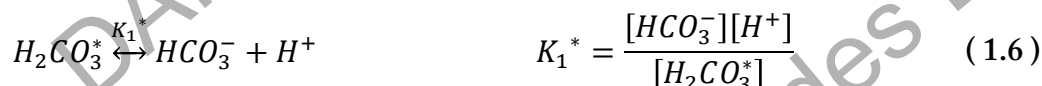
Cet échange est déterminé par les pressions partielles dans l'air et dans l'eau (Loi de Henry, voir section 1.6.3.3), les gaz allant des fortes vers les faibles pressions.

Le CO_2 dissous forme l'acide carbonique H_2CO_3

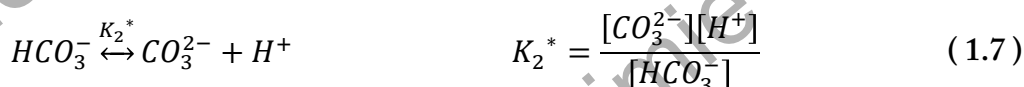


En pratique, il est impossible de discerner ces deux formes. Elles sont en général, regroupées sous la notation globale $H_2CO_3^*$.

$H_2CO_3^*$, un diacide faible, se dissocie en deux étapes pour former des ions hydrogénocarbonates et des ions carbonates libérant à chaque étape un proton H^+ :



et



Parallèlement à ces dynamiques en solution, le CID interagit également avec la phase solide. L'équilibre entre la calcite $CaCO_3$ et l'eau est limité par l'abondance de l'ion carbonate, l'ion Ca^{2+} étant généralement surabondant. Un déficit de l'ion carbonate déplace donc l'équilibre dans un sens favorable à la dissolution du minéral et inversement.

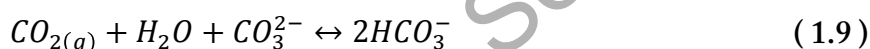


En plus de libérer des ions calcium Ca^{2+} en solution, la dissolution de $CaCO_3$ entraîne une augmentation de la concentration des ions CO_3^{2-} et donc une augmentation du pH par déplacement des équilibres (1.5), (1.6) et (1.7). Inversement, si la calcite tend à précipiter, la consommation d'ions carbonate va induire une diminution du pH.²

Dans les cours d'eau, l'équilibre (1.8) est souvent en faveur de la formation de calcite. Cette précipitation est cependant rarement observée du fait des conditions défavorables aux processus de nucléation et de croissance cristalline {Groleau:2000to}.

Des combinaisons de ces réactions de base, sans apporter rien de nouveau, peuvent cependant aider à résumer commodément certains processus.

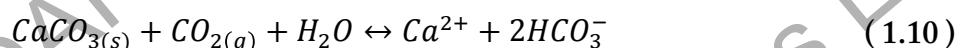
La somme des équilibres précédents peut s'écrire :



² Il semble que l'utilisation de l'alcalinité permet une meilleure description de ces déplacements d'équilibre (voir partie 1.6.3.2 et 1.7)

L'équilibre (1.9) montre que toute introduction de CO_2 dans l'eau va déplacer la réaction dans le sens de formation de HCO_3^- mais va aussi provoquer la consommation des ions carbonates.

De même, en y ajoutant (1.8), un équilibre qui prend en compte toutes les phases peut être écrit :



(1.10) est la façon usuelle de décrire soit la dissolution acide de la calcite (vers la droite), soit inversement sa sécrétion biogénique (vers la gauche). Le premier cas s'applique à l'altération des calcaires mais pourrait aussi concerner la vie des organismes à coquilles et squelettes calcaires en cas d'acidification de l'eau.

Les constantes thermodynamiques associées aux équilibres des carbonates (1.6) et (1.7) sont dépendantes de la température et de la force ionique (« salinité » des eaux continentales) du milieu {Stumm:1996ud}.

On retiendra entre 0 et 40°C pour $I < 0,01 \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{pK}_1 &= -116,64 + 5901/T + 41,69 \log(T) - 0,5I^{1/2} \\ \text{et } \text{pK}_2 &= -186,59 + 9429/T + 66,79 \log(T) - I^{1/2} \end{aligned} \quad \{\text{Michard:2002vk}\}$$

La spéciation des espèces de CID est fortement dépendante du pH (Figure 1.4). Les valeurs usuelles de pH des eaux continentales sont comprises entre 6 et 8,5. A pH 6, l'espèce prépondérante est H_2CO_3^* (70%) et CO_3^{2-} est virtuellement absent. A partir de pH 6,3 (pK_1) et plus le pH augmente, HCO_3^- devient l'espèce de plus en plus majoritaire pour un maximum (99%) vers un pH de 8,3. A partir de pH 10,3 (pK_2), c'est CO_3^{2-} qui devient majoritaire.

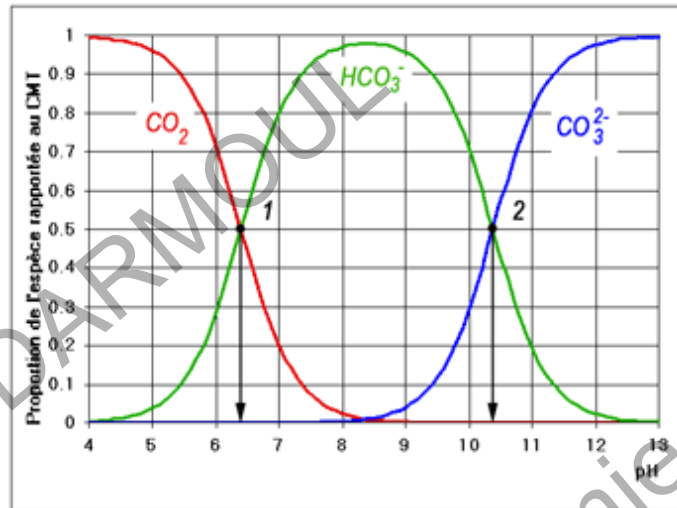


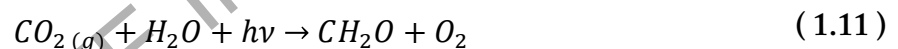
Figure 1.4 Diagramme de prédominance des espèces dans le système des carbonates. $pK_1 = 6,3$ et $pK_2 = 10,3$ (25°C)

1.6.2 Le Carbone Organique Particulaire

1.6.2.1 Production par la Photosynthèse

Le processus de base du recyclage du carbone à court terme est le couple photosynthèse-respiration, c'est-à-dire la conversion du carbone inorganique du CO_2 en carbone organique par la photosynthèse et, subséquemment l'inverse, l'oxydation du carbone de la matière organique en carbone inorganique (CO_2) par la respiration.

La formation de carbone organique particulaire sera explicité par l'expression la plus simple de la photosynthèse qui produit un hydrate de carbone élémentaire ' CH_2O ' selon



La photosynthèse utilise l'énergie solaire (représenté par l'énergie d'un photon $h\nu$) pour synthétiser la matière organique en fixant le carbone inorganique du CO_2 dans les hydrates de carbone et en libérant du dioxygène (O_2). La matière organique est représentée ici par CH_2O , la forme la plus simple d'hydrate de carbone. En réalité, il s'agit de molécules beaucoup plus grosses et plus complexes dont la base demeure les éléments C, H et O, mais auxquels viennent

se joindre d'autres éléments en faibles quantités³ comme l'azote (N), le phosphore (P), le soufre (S) (et même des éléments traces métalliques) dont les proportions sont caractérisées par les rapports molaires de Redfield. Cette partie de la matière organique correspond à la production primaire et les organismes impliqués (bactéries, algues et plantes) sont les producteurs primaires. Ceux-ci captent l'énergie solaire et la transforment en énergie chimique qu'ils stockent dans leurs tissus.

D'autre part, des organismes chimioautotrophes sont capables de réduire le CO_2 sans apport externe de matière organique. Par exemple, dans les eaux de sources hydrothermales, ces organismes (bactéries symbiotiques chimiosynthétiques) tirent leur énergie de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré H_2S ; cette production non photosynthétique de la matière organique est vraisemblablement inférieure au centième de la production primaire océanique.

1.6.2.2 Dégradation par la Respiration

Les organismes dits consommateurs tirent leur énergie de celle qui est contenue dans les producteurs primaires en ingérant leurs tissus et en respirant. La respiration est l'inverse de la photosynthèse. A partir de l'oxygène libre O_2 , elle transforme toute matière organique en CO_2 . C'est une oxydation qui se résume à la lecture de droite à gauche de (1.11) :



Cette dégradation de la matière organique se fait sous l'action de microorganismes, bactéries et champignons dits aérobies. Lorsque l'oxygène dissous vient à manquer, d'autres bactéries font appel à d'autres sources d'énergie, c'est à dire à d'autres oxydants minéraux qui sont successivement consommés comme les nitrates NO_3^- , les oxydes de Fer et de Manganèse $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2$, les sulfates SO_4^{2-} ...

En cas d'épuisement total des oxydants précédents, la fermentation méthanique, sous l'action de bactéries anaérobies, peut décomposer le carbone organique restant selon la réaction,



³ L'azote n'est pas toujours négligeable alors que le phosphore ou le soufre peuvent l'être mais sur le plan de la contribution à l'alcalinité

Ces deux gaz peuvent s'échapper dans l'atmosphère (oxygénée). Le méthane (CH_4), gaz à effet de serre 20 fois plus efficace que le CO_2 , est alors oxydé et se transforme rapidement en CO_2 . En effet, son temps de résidence dans l'atmosphère n'est que de 10 ans. Une partie du méthane demeure cependant dans le sédiment où il forme des réservoirs de gaz naturel.

1.6.3 Les Variables Descriptive Du Système

1.6.3.1 pH

1.6.3.1.1 Définitions

L'acidité d'une solution est représentée par son pH ou 'potentiel hydrogène', qui est défini comme

$$\text{pH} = -\log_{10}(H^+) \quad (1.14)$$

où (H^+) est l'activité du proton ({Bates:1973tx}).

Les formes solvatées du proton, l'ion hydronium H_3O^+ (ou H_9O_4^+) sont indiscernables et équivalentes à l'écriture H^+_{aq} . (indice « aq. » pour tout ion solvaté par un certain nombre de molécules d'eau).

L'activité est une grandeur sans dimension. Elle peut être reliée à la concentration en protons 'libres' en solution, notée $[\text{H}^+]$ au moyen du coefficient d'activité γ_{H^+} comme suit :

$$(H^+) = \frac{\gamma_1 \cdot [\text{H}^+]}{C^0} \quad (1.15)$$

Avec $C^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (concentration « standard ») si les concentrations sont exprimées en molalité (ou $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ si les concentrations sont exprimées en molarité) et γ_{H^+} est le coefficient d'activité du proton (sans dimension).

Dans l'échelle de la dilution infinie, les coefficients d'activité tendent vers 1 lorsque l'on tend vers l'eau pure, c'est à dire lorsque lorsque les concentrations de tous les solutés tendent vers zéro ($\gamma_i \rightarrow 1$ lorsque $I \rightarrow 0$, I étant la force ionique de la solution).

Force Ionique et Coefficients D'activité

Les coefficients d'activités sont déterminés par la valeur de la force ionique qui se calcule par :

$$I = 0,5 \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (1.16)$$

ou de façon approchée,

$$I = 0,5 \sum_i C_i \cdot z_i^2 \quad (1.17)$$

m_i : concentration de l'ion i en mol.kg^{-1} (molalité : mol par kg de solvant)

C_i : concentration de l'ion i en mol.L^{-1} (molarité : mol par L de solution)

z_i : charge algébrique de l'ion i (fraction de la charge de l'électron).

NB : I est en principe en $\text{Faraday}^2 \cdot \text{mol.kg}^{-1}$ mais est abusivement exprimée en mol.kg^{-1} ou mol.L^{-1} .

Les modèles de calcul des coefficients d'activité

Loi de Debye et Hückel Simplifiée (valable pour $I < 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

$$\log(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (1.18)$$

Loi de Debye et Hückel Etendue (valable pour $I > 0,1$)

$$\log(\gamma_i) = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (1.19)$$

Loi de Güntelberg (valable pour $I < 0$ et nécessaire pour les solutions à plusieurs électrolytes)

$$\log(\gamma_i) = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1.20)$$

Loi de Davies (valable si $I < 0,5$ pour $c = 0,2$)

$$\log(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - c \cdot I \right) \quad (1.21)$$

Avec,

$A = 1,82 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon_r T)^{-3/2}$. La constante diélectrique de l'eau étant de 78,54 : $A = 0,5092$ à 25°C .

$B = 50,3 \cdot (\epsilon_r T)^{-1/2} = 0,33$ à 25°C

z_i = charge algébrique de l'ion i

a = paramètre d'interaction ionique de l'ion solvaté.

Du fait de ces coefficients d'activité, des échelles de pH ont été définies dont voici les principales caractéristiques.

1.6.3.1.2 Les Échelles de pH

1.6.3.1.2.1 L'échelle NIST (NBS)

Si l'activité d'un sel est mesurable expérimentalement, celle d'un ion seul ne l'est pas. De façon opérationnelle, le pH est défini par rapport à des solutions de pH connu par le calcul, réalisées selon les normes du NBS (National Bureau of Standards, USA) et de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les mesures étant réalisées au moyen d'une pile de référence {Covington:1985vm}.

1.6.3.1.2.2 Les Echelles de pH Dans Le Milieu Marin

L'eau de mer ne peut être apparentée à une solution diluée (force ionique 0,7 M pour une salinité de 35 g.kg⁻¹ d'eau de mer). Dans cette échelle, on ne considère plus l'eau pure comme solvant mais l'eau et ses principaux sels dissous (modèle du milieu ionique constant). La composition de ce « milieu marin » correspond à une eau de mer neutre synthétique.

Dans ce milieu, les coefficients d'activité seront constants, ce qui permettra de travailler avec des grandeurs thermodynamiques apparentes où les espèces interviennent par leurs concentrations (molalité) :

$$K_a' = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} \quad (1.22)$$

Dans cette échelle, le pH est défini par,

$$pH = -\log \frac{[H^+]}{m^0} \quad (1.23)$$

avec $m^0 = 1 \text{ mol.}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$.

Ce formalisme correspondant à une nouvelle échelle de pH, décliné en 3 variantes (pH_L, pH_T et pH_{sws}) qui seront rapidement passées en revue.

Si l'on considère la concentration en H⁺ libre ({Bates:1973tx ; Dickson:1993hg}), on pose :

$$pH_c = -\log \frac{[H^+]_L}{m^0} \quad (1.24)$$

Où $[H^+]_L$ est exprimée en molalité.

Cette expression est la plus claire conceptuellement car elle est symétrique de la définition du pH dans l'échelle de la dilution infinie. Son emploi est cependant limité.

Dans le milieu marin, le proton est en réalité partiellement complexé par les espèces basiques. On définit la concentration en H^+ total, c'est à dire la concentration en H^+ libre plus les formes complexées de H^+ , notamment l'anion sulfate qui complexé une partie des protons : le pH est alors noté pH_T . En concentration, cela correspond à l'égalité suivante :

$$[H^+]_T = [H^+] + [HSO_4^-] \quad (1.25)$$

Cette échelle intègre l'effet des interactions entre le proton et l'ion sulfate sans nécessiter la connaissance de la valeur de la constante de complexation β_{HSO_4} définie par,

$$SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSO_4^- \quad K_2 = \frac{[HSO_4^-]}{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]} \quad (1.26)$$

alors que pH_L nécessite de disposer d'une valeur la plus exacte possible de cette constante. Pour cette raison, une échelle basée sur la concentration totale est plus précise que l'échelle pH_L {Dickson:1993hg}.

La relation entre les deux échelles pH_L et pH_T découlent des relations (1.25) et (1.26),

$$pH_T = pH_L - \log(1 + \beta_{HSO_4} \cdot [SO_4^{2-}]) \quad (1.27)$$

Avec β_{HSO_4} la constante de complexation de l'ion hydrogène-sulfate.

Si l'on tient compte, en plus, de la complexation avec l'anion fluorure, (1.25) devient :

$$[H^+]_T = [H^+] + [HSO_4^-] + [HF] \quad (1.28)$$

Cette expression prenant en compte l'ensemble des complexations de H^+ avec les constituants du milieu marin, le pH correspondant est noté pH_{sws} pour Sea Water Scale {Dickson:1993hg}:

$$pH_{sws} = -\log \frac{[H^+]_{sws}}{m^0} \quad (1.29)$$

1.6.3.1.2.3 L'Echelle Mixte

Cette échelle correspond au cas où l'activité de H^+ est déterminée au moyen d'une électrode selon la convention IUPAC (échelle NIST-NBS) alors que les autres espèces sont repérées par leurs concentrations :

$$K_a^* = \frac{[A^-] \cdot (H^+)}{[AH]} \quad (1.30)$$

Elle a également un autre intérêt dans le calcul de pH de solution de force ionique connue. Il est ainsi possible pour les solutions où le modèle de Güntelberg est applicable ($I \leq 0,1$ « M ») de calculer la constante apparente K_a^* à partir de la constante dans l'échelle de dilution infinie :

$$K_a^* = \frac{[A^-] \cdot (H^+)}{[AH]} \quad (1.31)$$

Les calculs sont ensuite conduits en utilisant les concentrations des espèces (application directe avec le tracé des diagrammes de Sillen {Sillen:1959wj}).

1.6.3.2 Alcalinité

Pour une solution quelconque, le principe d'électroneutralité, qui se doit de toujours être respecté, peut mathématiquement s'écrire :

$$\sum_i \bar{z}_i \cdot [i] = 0 \quad (1.32)$$

Avec $\bar{z}_i$, la charge algébrique de l'ion i.

Dans une eau continentale, on peut définir Σ^+ et Σ^- , respectivement comme la somme des charges positives et négatives qui sont en principe égales (aux erreurs analytiques près) :

$$\Sigma^+ = [H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [a^+] \quad (1.33)$$

$[a^+]$ pourrait représenter les ions Fe(II) et Fe(III), Mn(II), l'ion ammonium NH_4^+ mais leurs concentrations sont en général faibles dans les eaux continentales par rapport aux autres espèces de (1.33).

$$\Sigma^- = [OH^-] + ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) + [b^-] + [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] \quad (1.34)$$

Avec $[b^-]$ la somme des « concentrations de charge » d'anions qui peuvent être plus ou moins (plutôt moins) présents dans les eaux continentales :

- les phosphates : $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}
- les borates : $H_2BO_3^-$; HBO_3^{2-}
- les silicates : (bases conjuguées de l'acide orthosilicique $Si(OH)_4$) : $H_3SiO_4^-$; $H_2SiO_4^{2-}$
- les sulfures : HS^- ; S^{2-}
- les anions organiques

En introduisant la réserve alcaline R_B (pour Réserve de Bases) ({Michard:2002vk}) qui est définie par la somme algébrique des charges des espèces inactives vis à vis des processus acido-basiques, l'équation d'électroneutralité peut-être réécrite comme suit :

$$R_B = [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - [NO_3^-] \quad (1.35)$$

L'électroneutralité étant quoi qu'il arrive respectée, R_B est donc aussi égale à la somme algébrique des charges des espèces actives vis-à-vis des processus acido-basiques, comme :

$$R_B = [OH^-] + ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) + [b^-] - [H^+] \quad (1.36)$$

L'alcalinité est en quelque sorte la mesure de cette réserve alcaline active. L'alcalinité est en effet une grandeur analytique directe (résultat d'une titration acide).

L'alcalinité représente l'excès d'accepteurs de protons par rapport aux donneurs dont une définition exacte est donnée par {Dickson:1981ja} : « ... le nombre de moles d'ion hydrogène équivalents à l'excès d'accepteur de protons (bases formées par des acides faibles dont la constante de dissociation K est inférieure à $10^{-4.5}$ à $25^\circ C$ et force ionique nulle) par rapport aux donneurs de protons (acides avec K supérieur à $10^{-4.5}$) dans un kilogramme d'échantillon »

Vu que le système carbonate prédomine dans les eaux naturelles, une seconde définition énonce l'alcalinité comme la somme des concentrations en bases présentes en solution et titrables jusqu'au point d'équivalence de l'acide carbonique (pH~4). A cette valeur de pH, tout le CID est transformé en CO_2 (dissous et gazeux).

En toute rigueur, Alc s'exprime donc en additionnant les concentrations des bases appartenant à des couples dont le pKa est supérieur à 4 et en soustrayant les acides dont le pKa est inférieur à 4.

L'alcalinité s'écrit donc comme (1.36) :

$$Alc = [OH^-] + ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) + [b^-]^* - [H^+] \quad (1.37)$$

C'est sur le terme $[b^-]$, noté maintenant avec un astérisque, que réside la différence entre la relation de la R_B active donnée par (1.36) et Alc, mesurée par titration. Vers pH 4, il est possible de retrouver des espèces actives (sur le plan acido-basique) et chargées. C'est le cas de l'ammonium NH_4^+ (l'ammoniac NH_3 reste négligeable) et des phosphates (dominés à ce pH par la forme $H_2PO_4^-$) qui peuvent être présents en grande quantité dans les eaux dépourvues d'oxygène {Michard:2002vk}. Ces différences sont ici de second ordre, ces espèces étant

négligeables dans des eaux naturelles oxiques, les relations entre R_B et Alc étant reportées dans l'Annexe 1.

Son unité est une concentration de charge électrique (Faradays.kg^{-1}) mais l'unité de concentration est abusivement employée (mol.kg^{-1}).

En pratique, cette formulation de l'alcalinité est souvent simplifiée, c'est notamment le cas pour les études portant sur les eaux continentales étant proches de la neutralité ({WolfGladrow:2007cz}). Dans ces eaux, la concentration en CID est bien supérieure aux autres qui sont alors négligés :

$$Alc = [OH^-] + ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) - [H^+] \quad (1.38)$$

Pour les eaux continentales dont l'alcalinité est supérieure à $200 \mu\text{M}$ et dont le pH est inférieur à 10, la concentration en ions hydrogènes et hydroxyles peut être négligée en comparaison au carbone inorganique ({Neal:2001tr}). (1.38) devient par conséquent :

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (1.39)$$

Dans cette expression, Alc ne fait plus intervenir que le système carbonate. Même si les concentrations en ions carbonates sont en générales inférieures d'un facteur 100 à celles des ions hydrogénocarbonates dans les eaux naturelles, le fait de les conserver dans (1.39) permet de calculer la spéciation de tout le système carbonate, en complément des mesures de pH et de concentration en calcium dissous.

R_B et Alc sont des grandeurs conservatives. Si aucune des espèces n'est impliquée dans une réaction chimique, elles sont indépendantes des conditions de température et de pression. L'alcalinité présente l'avantage de ne pas varier avec les variations de CO_2 ou de DIC dues au processus de photosynthèse/respiration mais de nombreux autres processus la modifient (Annexe 2).

1.6.3.3 Pression Partielle de CO_2

Tout d'abord, la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) est abusivement employée puisqu'il faudrait, en fait, utiliser la fugacité du CO_2 ($f\text{CO}_2$) car le CO_2 n'est pas un gaz parfait.

Néanmoins, pour les applications qui ne requièrent pas une précision supérieure à 0,7%, la fugacité peut-être confondue avec la pression partielle {Weiss:1974;n}.

La pression d'un gaz peut-être considéré comme la somme des forces d'impact des molécules de ce gaz sur une surface donnée. La pression partielle d'une gaz (parfait) i dans un mélange de gaz à la pression p_T est définie comme la pression p_i qui serait exercée par les molécules du gaz i si ce gaz occupait à lui seul tout le volume offert au mélange (et à la température de celui-ci). Elle correspond donc à la contribution du gaz i à la pression totale p_T du mélange.

Contrairement à une réaction acido-basique, qui atteint instantanément son équilibre, le transfert d'un gaz est un processus lent et l'équilibre ne sera généralement pas atteint⁴. Pour quantifier l'écart à l'équilibre, on définit la pression partielle d'un gaz dans une solution comme étant la pression partielle de ce gaz dans la phase gazeuse à l'équilibre avec la solution) qui sera le plus souvent différente de la pression partielle du gaz dans la phase gazeuse au contact effectif de la solution).

Cet échange est qualifié par la loi de Henry qui établit qu'à l'équilibre, pour des solutions suffisamment diluées et des pressions faibles, il existe une relation de proportionnalité entre la pression partielle d'un gaz dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase aqueuse.

$$p_{CO_2(aq)} = K_H \cdot [H_2CO_3^*] \quad (1.40)$$

ou

$$[H_2CO_3^*] = \alpha \cdot p_{CO_2(aq)} \quad (1.41)$$

avec K_H la constante de Henry et son inverse α qui est plus souvent utilisée. Ce dernier décroît rapidement avec la température et est très peu sensible à la pression.

1.6.3.4 Carbone Inorganique Dissous

Comme il a déjà été expliqué, le Carbone Inorganique Dissous (CID) représente la somme des concentrations des trois espèces inorganiques du carbone :

$$CID = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1.42)$$

⁴ Exception faite pour l'océan où l'équilibre n'est pas loin d'être atteint.

Les espèces actives et en particulier les ions du système carbonate ne sont pas conservatives. Par contre, en l'absence d'échange gazeux et de précipitation, CID et Alc sont conservatives, donc indépendantes de toute variation de température, de force ionique ou de pression.

1.6.3.5 Les Indices de Saturation Comme Indicateurs des Equilibres

Les deux processus contrôlant majoritairement le pH dans les eaux naturelles sont les réactions de photosynthèse/respiration et de dissolution/précipitation de CaCO_3 . Or, par rapport aux équilibres des carbonates ((1.6) et (1.7)), ces équilibres⁵ ne sont pas toujours atteints. Il en est de même pour les échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère. Pour les caractériser, un indice, dit de saturation, est calculé par rapport à une référence.

1.6.3.5.1 Dioxyde de Carbone

L'indice de saturation en dioxyde de carbone d'une solution, Ω_{CO_2} , est défini comme le rapport de la pression partielle de CO_2 en solution, $p\text{CO}_{2(aq)}$, sur la pression atmosphérique $p\text{CO}_{2(atm)}$ (380 ppm) :

$$\Omega_{\text{CO}_2} = \frac{p\text{CO}_{2(aq)}}{p\text{CO}_{2(atm)}} \quad (1.43)$$

Lorsque Ω_{CO_2} est inférieur à 1, le système est dit en sous saturation vis-à-vis de la pression atmosphérique (en CO_2) et l'eau absorbera alors le CO_2 de l'atmosphère. Une valeur supérieure à 1, comme c'est le cas pour la plupart des rivières continentales, indique que ces milieux émettent du CO_2 vers l'atmosphère (dégazage).

1.6.3.5.2 Calcite

De la même façon, l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite Ω_{CaCO_3} est défini comme le rapport du quotient Q de la réaction⁶ et de la constante de solubilité K_s :

$$\Omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{K_s} \quad (1.44)$$

⁵ Un abus de langage est introduit ici car on ne peut considérer la réaction de photosynthèse/respiration comme un équilibre.

⁶ Lorsque la réaction est à l'équilibre, Q prend pour valeur K_s . Il se calcule donc de la même manière (equation (1.8)) et est égal au produit des concentrations de Ca^{2+} et CO_3^{2-} qui sont elles même déterminées par la mesure ou le calcul.

Si Ω_{CaCO_3} est inférieur (supérieur) à 1, alors le système est en sous (sur) saturation et $CaCO_3$ aura plutôt tendance à se dissoudre (précipiter).

1.7 QUEL COUPLE DE PARAMÈTRES CHOISIR ?

Pour de nombreuses eaux naturelles, le système carbonate étant prédominant, l'état acido-basique de ces dernières peut être caractérisé par les huit grandeurs suivantes : CID, Alc, pH, pCO_2 , $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$. Parmi ces huit grandeurs, les quatre premières sont directement mesurables⁷. La mesure de deux de ces variables permet de recalculer les deux autres ({Park:1969vx}) et ainsi permettre de résoudre le système carbonate (calculs des quatre dernières grandeurs).

Les combinaisons des deux paramètres utilisés pour le calcul des autres ne sont pas équivalentes et le choix des deux variables expérimentales est dicté par la nature du problème considéré (échange de CO_2 , précipitation/dissolution de la calcite, processus de photosynthèse/respiration), par des considérations (non négligeables comme on le verra) sur la commodité et praticité de la mesure mais aussi et surtout par sa justesse et sa précision. Il est a priori impossible de donner un couple « optimal » sans les considérations précédentes.

Il est toujours préférable de mesurer les paramètres sur lesquels on souhaite une précision importante car le calcul est source d'erreurs dû aux approximations, incertitudes et propagations en cascade de ces dernières. Pour le milieu marin, l'incertitude attendue sur les deux paramètres non mesurés a été calculée ({Millero:1995va}). Les erreurs (justesse) des variables d'entrée sont tirées de données expérimentales : $\pm 0,002$ pour le pH, ± 4 et $\pm 2 \mu mol.kg^{-1}$ pour l'Alc et le CID respectivement et $\pm 2 \mu atm$ pour la pCO_2 . Les erreurs attendues sur le recalcul des deux autres paramètres (exprimés dans les mêmes unités) sont assez variables et pour certains couples extrêmement importantes (Tableau 1.2). Il convient de garder à l'esprit que cette étude a été faite pour le milieu marin et les résultats peuvent être totalement différents pour les eaux continentales (voir pages suivantes).

⁷ {Martz:2009ig} proposent une méthode de détermination directe de CO_3^{2-} dans l'eau de mer par complexation avec Pb^{2+} et analyse par titration suivie par spectrophotométrie ultra-violet.

	$\Delta \text{pH (upH)}$	ΔAlc	$\Delta \text{CID (}\mu\text{M)}$	$\Delta \text{fCO}_2 (\mu\text{atm})$
pH - Alc	*	*	$\pm 3,8$	$\pm 2,1$
pH - CID	*	$\pm 2,7$	*	$\pm 1,8$
pH - fCO ₂	*	± 21	± 18	*
Alc - CID	$\pm 0,0062$	*	*	$\pm 5,7$
Alc - fCO ₂	$\pm 0,0026$	*	$\pm 3,2$	*
CID - fCO ₂	$\pm 0,0025$	$\pm 3,4$	*	*

Tableau 1.2 Estimation des incertitudes sur le calcul des paramètres en fonction du couple choisi dans le milieu marin. ({Millero:1995va})

Le couple pH/pCO₂, suggéré initialement par {Park:1969vx} comme l'option la plus prometteuse pour étudier le système carbonate, conduit à des incertitudes importantes comparé aux autres couples {Millero:1995va}. De plus, ces deux paramètres n'apportent aucune information sur la nature des processus géochimiques de la Figure 1.3.

Dans les années 1970, la précision des titrations potentiométriques ayant augmentée, le couple CID/Alc a ensuite été recommandé comme la combinaison la plus satisfaisante. Son intérêt réside dans le caractère conservatif de CID et Alc mais aussi par la possibilité de distinguer les processus influençant le système carbonate. Les réactions influençant ces deux grandeurs sont multiples et il est possible de tracer graphiquement leurs évolutions. Les pentes des droites permettent de distinguer les pôles vers lequel tend l'évolution.

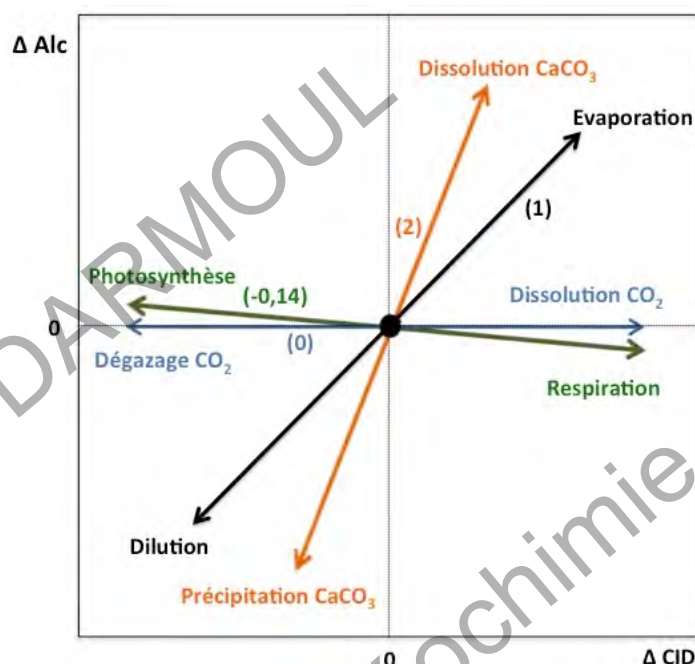


Figure 1.5 Variations de CID et Alc en fonction des principaux processus biogéochimiques en conditions oxydiques, pour une biomasse présentant un rapport C:N de 7. Les valeurs des pentes sont entre parenthèse. D'après [Michard:2002vk].

Alc et CID ont souvent des valeurs voisines dans les eaux continentales. Le pH de ces milieux est compris entre 7,5 et 9 et la Figure 1.6 montre que l'intersection entre R_B et Σ^- est mal définie dans cette zone. Les calculs conduisent à une mauvaise détermination du pH et par suite de la pCO_2 : une erreur de 2% sur l'alcalinité et de 5% sur le CID entraîne une incertitude sur le pH proche de une unité [Michard:2002vk].

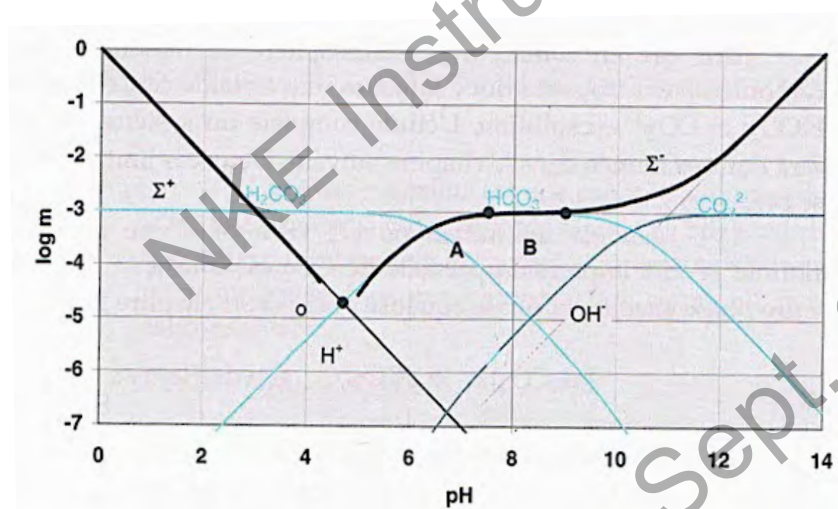


Figure 1.6 Digramme de Sillen pour l'acide carbonique dans une solution isolée de l'atmosphère montrant une solution très mal tamponnée. d'après [Michard:2002vk]

Une autre représentation de ce pouvoir tampon très bas lorsque Alc et CID sont proches peut être faite par les diagrammes de Legrand-Poirier qui tracent pour une température et une force ionique donnée, les courbes de même pH dans un plan (CID ; Alc). Le resserrement des courbes entre pH 7,5 et 9 montrent que la solutionnée est très mal tamponnée lorsque les deux grandeurs ont des valeurs voisines (Figure 1.7).

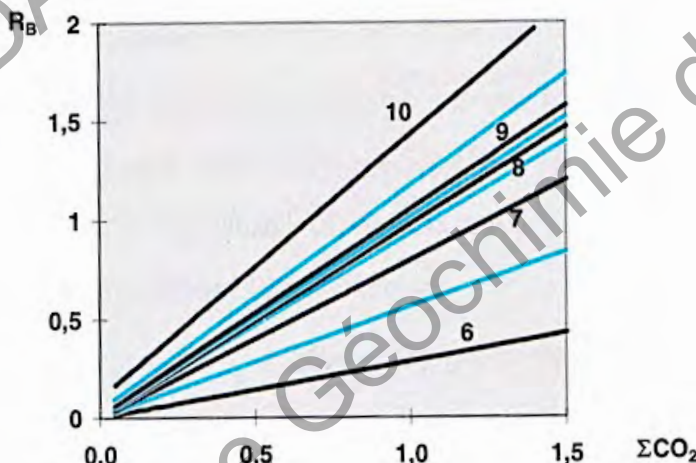


Figure 1.7 Diagramme de Legrand-Poirier à 25°C pour une force ionique nulle. Les courbes bleu représentent les valeurs demi-entières. D'après [Michard:2002vk]

Une titration potentiométrique déterminant le CID, l'alcalinité et le pH pendant une titration résout ce problème [HernandezAyon:1999ue] mais il est difficile de l'automatiser pour des mesures *in-situ*.

Les deux couples qui permettent de déterminer le système carbonate sont d'une part le couple DIC/ $p\text{CO}_2$ et d'autre part le couple pH/Alc. Bien que le pH résulte de la composition de l'eau et vu les deux figures précédentes, il est généralement mieux de le mesurer [Michard:2002vk]. Il est classiquement mesuré par potentiométrie (électrode de verre) mais ces dispositifs, il est vrai peu onéreux et faciles à mettre en oeuvre ne sont pas adaptés à la mesure *in-situ* à long terme. Le couple pH-Alc constitue aussi le couple de paramètres historiquement le plus employé à travers l'approche potentiométrique. En effet, le matériel employé est le même (utilisation d'une même électrode pour la mesure du pH avant et après acidification de l'échantillon). Aussi, ils peuvent être déterminé au cours d'une seule et même titration ainsi qu'éventuellement le CID [Millero:1993fd].

Le couple pH/Alc, n'est pas en reste quant à la distinction des processus biogéochimiques. Il est possible de tracer un graphique similaire à la figure précédente (Figure 1.8).

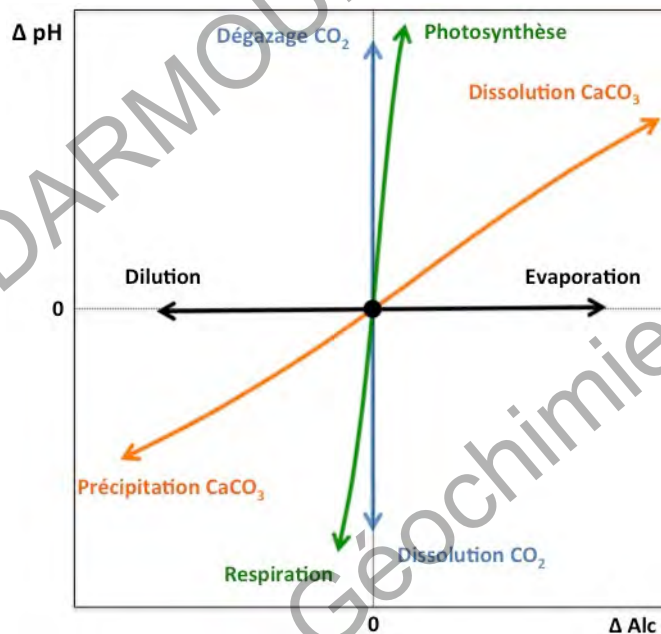


Figure 1.8 Variations de pH et Alc en fonction des principaux processus biogéochimiques en conditions oxygènes, pour une biomasse présentant un rapport C:N de 7.

Les données sont calculées de la manière suivante. Pour une valeur de CID fixée, Alc peut être calculée avec une valeur de pH en utilisant (A.4) de l'Annexe 3. Ce dernier (le pH) est ajusté de proche en proche pour que l'Alc calculée par cette méthode soit égale à celle obtenue avec les données de la Figure 1.5 (CID et la pente p du processus).

De cette manière, une relation pH-Alc est établie pour chaque processus (valeur de $p = \Delta \text{CID} / \Delta \text{Alc}$). pH-Alc permet lui aussi de bien distinguer les processus. Comme le montre la Figure 1.8, le pH reste constant pour $p=1$ (dilution/évaporation) alors qu'il varie beaucoup avec des pentes positives pour $p>1$ et $p<0$, des pentes négatives pour $0<p<1$ et une pente infinie pour $p=0$.

La seule difficulté réside dans les variations de température car contrairement à Alc, le pH n'est pas conservatif. Toutefois, les variations de pH induites par une éventuelle modification de la température n'ont, à priori, qu'un impact faible comparé aux différences présentées dans la Figure 1.8.

Les huit paramètres du système carbonate peuvent être reliés par 6 relations et la précision ainsi que la justesse des calculs dépendent alors de la connaissance des constantes thermodynamiques associées (Annexe 3).

La contrainte du choix du couple est aussi dictée par la précision (et la justesse) de la mesure mais aussi par sa commodité de mise en œuvre afin de pouvoir l'adapter dans un système automatisé.

1.8 MÉTHODES ET AUTOMATISATION, DÉVELOPPEMENTS RÉCENTS

1.8.1 La Mesure Du pH

1.8.1.1 Mesures Potentiométriques

En général, la détermination du pH se fait par une mesure et l'interprétation d'une différence de potentiel (ddp) entre deux électrodes, une, dite de référence, l'autre, de travail. Commençons par quelques rappels.

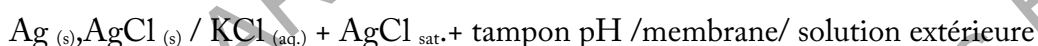
Le rôle des premières est de délivrer un potentiel fixe par rapport auquel seront mesurées les variations du signal attribuées à l'électrode de travail. La plus répandue est l'électrode au chlorure d'argent. Il existe aussi des électrodes au calomel (chlorure mercureux) mais bien moins répandues en raison de l'utilisation du mercure. Une électrode de référence, de manière générale⁸, est composée d'un métal (argent solide Ag) en contact avec l'un de ses sels peu solubles (chlorure d'argent AgCl qui précipite) et d'une solution contenant un sel soluble dont l'anion est commun avec le précipité (solution de chlorure de potassium KCl, 3 mol.L⁻¹). La solution interne contient en plus du KCl, du chlorure d'argent à saturation, ceci pour éviter la dissolution du dépôt d'AgCl recouvrant le fil argenté. La chaîne électrochimique correspondant à cette partie s'écrit :



// représente la **jonction** entre les 2 demi piles (la seconde étant l'électrode de travail); elle doit permettre le contact « ionique » entre les 2 solutions, par diffusion des ions.

⁸ La définition est voulue générale et entrecoupées par le cas de l'électrode au chlorure d'argent étant la plus utilisée.

Pour les mesures de pH, l'électrode de travail largement utilisée est l'électrode à membrane de verre. L'élément « sensible » au proton est une membrane de verre spécial à base de SiO_2 , Na_2O et Al_2O_3 (bulbe terminal de l'électrode, parfois teinté en jaune), intercalée entre la solution extérieure et la solution interne de l'électrode de travail dans laquelle plonge un couple redox en général AgCl/Ag . La partie correspondante de la chaîne électrochimique s'écrit



Le compartiment interne contient des ions Cl^- dont l'activité est constante pour fixer le potentiel du couple redox, et un tampon de pH (dont la valeur est généralement 7) pour fixer l'activité de H^+ . Les variations de potentiel se situent au niveau de la membrane de verre, selon l'activité des protons dans la solution extérieure.

La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes par un millivoltmètre, peut être reliée à l'activité du proton par la formule de Nernst :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R.T}{F} \ln (H^+) \quad (1.45)$$

C'est l'étape de calibration qui permet de déterminer la pente de (1.45) et ΔE° afin de convertir la différence de potentiel et pH.

Cependant l'utilisation des électrodes en verre, malgré leur emploi massif, entraîne plusieurs types de désagréments {Bates:1973tx} qui les rendent inutilisables pour des applications de monitoring *in-situ* automatisé à long terme {Millero:1995va ; French:2002vn}.

Tout d'abord les électrodes sont sensibles aux contraintes extérieures : elles sont sensibles aux bruits mécaniques et électriques dont il faut les isoler. De plus, lors de déploiement à long terme, il convient de nettoyer fréquemment l'électrode afin d'éviter les dépôts sur les parois de la membrane ainsi que la contamination du liquide de jonction pouvant engendrer un décalage dans les valeurs de pH mesurées {Neal:2001tr ; Seiter et al., 2001}.

Ces aspects ne restent pas les plus critiques. En effet, les électrodes dérivent intrinsèquement nécessitant un étalonnage régulier et rendant donc impossible un déploiement sans une intervention humaine régulière. Aussi, dans les eaux continentales, la force ionique est faible et les électrodes sont tristement connues pour mettre un temps extrêmement long à se stabiliser pendant lequel des échanges de CO_2 eau/atmosphère peuvent se produire. De plus, du fait de faire la mesure dans une eau de force ionique faible, la processus classique

d'étalonnage n'est pas adapté car des tampons de pH ayant des forces ioniques importantes sont utilisés {French:2002vn}.

Le potentiel de jonction $\Delta E_{\text{jonction}}$ est essentiellement généré par la diffusion des ions aux niveau de(s) l'interface(s) entre les deux solutions. Dans le cas d'un pont salin au KCl concentré, la valeur de $\Delta E_{\text{jonction}}$ est imposée par les espèces majoritaires, K^+ et Cl^- , ions qui possèdent des mobilités électriques très voisines (sel équitransférant). Le potentiel de jonction est alors quasiment nul et constant. Il peut ne pas en être toujours ainsi (contact avec une solution concentrée d'un sel non équitransférant, eau de mer...). La variation du terme $\Delta E_{\text{jonction}}$ selon les solutions, sa dérive en fonction du temps ou sa sensibilité par rapport à des phénomènes transitoires (agitation...), sont la cause de nombreuses imprécisions dans la mesure du pH, souvent supérieures aux différences induites par le choix de l'échelle.

Une autre technique potentiométrique utilise des semi-conducteurs réagissant spécifiquement à l'ion H^+ en solution. Il s'agit des électrodes à transistor à effet de champ (Ion Selective Field Effect Transistor ou ISFET), en silicium, dont la « porte » présente des propriétés physico-chimiques sensibles au proton. Une électrode de référence est indispensable également à ce genre de mesure. Les premiers modèles montrent des précisions meilleures que les électrodes (en dessous de 0,01 unité pH) et une justesse de 0,01 pH {LeBris:1997io}. Très récemment, de nouveaux modèles montrent une très bonne stabilité et des précisions de $\pm 0,0005$ unité pH, une dérive de seulement 0,005 unité pH sur des périodes allant de la semaine à plusieurs mois, exceptionnelle stabilité pour des capteurs potentiométriques {Martz:2010fp} qui ont été adaptés à la mesure en eau profonde en dégradant quelque peu la précision ($\pm 0,001$) {Johnson:2010uw}. Les développements et leur application à la mesure du pH n'en sont qu'à leurs balbutiements mais de par leurs performances et leur faible taille, ils restent de bons candidats à la mesure autonome.

1.8.1.2 Mesures Spectrophotométriques

La méthode est en fait très ancienne⁹ mais la méthode 'moderne' est introduite par {RobertBaldo:1985dz} et Robert H. Byrne {Byrne:1987dq ; Byrne:1988gb; Byrne:1989ux} pour la mesure du pH de l'eau de mer. La méthode se base sur les propriétés acido-basiques et optiques d'un indicateur coloré, en général une sulfonephthaléine. La mesure de la teinte de la solution est faite à deux longueurs d'onde et le pH en est déduit (voir Chapitre 2). La spectrophotométrie permet d'atteindre des précisions de $\pm 0,0004$ unité pH et des justesses de l'ordre de $\pm 0,002$ unité pH.

Ces travaux ont ouvert la voie à une multitude d'autres travaux. La mesure s'effectue en batch (Byrne:1988gb; Clayton:1995wo ; Zhang:1996wr ; Byrne:1999wy} ou à l'aide de système à flux continu et de la fibre optique {Bellerby:1995uj ; Hopkins:2000ts ; Tapp:2000uv } pouvant être adaptée sur des navires {SagradoVives:1992ge ; Bellerby:2002uj}.

La méthode est aussi adaptée à d'autres milieux comme par exemple les estuaires et zones côtières {Mosley:2004vn}. Les pH de ces eaux étant différents, d'autres indicateurs sont utilisés mais le principe reste le même. Dans l'eau de mer, les systèmes se multiplient {Liu:2006jd ; Nakano:2006hr ; Seidel:2008wy}. Cette envie d'intégration résulte directement du besoin de suivre les processus rapides du système carbonate décrits précédemment avec le plus de justesse et de précision possible. Les précisions atteintes sont en dessous du millièème d'unité pH. D'autres se penchent sur les indicateurs colorés et leurs impuretés {Yao:2007ez} et comment les purifier {Liu:2011bt}.

La méthode a aussi été récemment adaptée aux eaux continentales {Yao:2001wu ; French:2002vn; Yuan:2008bj}. Quelques systèmes automatisés existent pour ces milieux mais restent bien moins nombreux que leurs homologues marins. A notre connaissance il n'en existe que deux. Le premier, utilisant un système de fibre optique, atteint une justesse de $-0,003$ unité pH (par rapport à un standard) avec une précision de $\pm 0,004$ unité pH pendant un déploiement de 8 jours dans une rivière {Liu:2006jd}; le second, le SAMI-pH, est commercialisé et les précisions annoncées sont inférieures à $0,001$ unité pH {Martz:2003tt}. Les erreurs sont plus importantes que dans l'eau de mer où une précision accrue est nécessaire mais les méthodes

⁹ Milieu du XVIII^{ème} siècle par William Lewis avec l'utilisation d'un extrait de tournesol pour déterminer l'équivalence à la place du carbonate de potassium K_2CO_3 qui provoquait un dégagement gazeux.

restent extrêmement précises comparées aux électrodes (0,01 unité pH en étant optimiste). Dans les eaux continentales, les variations de pH sont beaucoup plus importantes, 0,5 unité pH par jour dans le lac du Bourget par exemple (Alexis Groleau, *communication personnelle*) et les précisions reportées sont largement suffisantes. Cependant, ces fortes variations posent des difficultés sur l'établissement d'une échelle de pH.

1.8.2 La Mesure De L'alcalinité

1.8.2.1 Méthodes Potentiométriques

La mesure de l'alcalinité s'effectue le plus souvent¹⁰ par potentiométrie et l'analyse implique l'acidification de l'échantillon. On peut considérer cette approche comme 'une résistance' de l'échantillon à une acidification, représentative de l'excès de charges négatives (majoritairement, on le rappelle, apportées par HCO_3^- dans les eaux continentales). Cette approche a donné lieu à de multiples variantes de la méthode dont le but était d'obtenir le maximum de précision et de justesse sur le résultat final.

Suite aux premières approches basées sur la technique d'anomalie d'alcalinité {Anderson:1946cp}, avec la mesure du pH sur l'échelle NBS et la détermination de l'Alc par titration acide en une étape (acide fort, pH <4 dont l'Alc est déduite) et améliorée par {Culberson:1970ty}, les bases théoriques et méthodologiques n'ont cessé de faire l'objet d'efforts soutenus, particulièrement depuis ces 20 dernières années. De nouvelles méthodes d'analyse chimiques et des procédures de calcul des courbes de dosage ont été développées pour l'Alc: titration 2 points {Perez:1987kb}, titration pas à pas ({Edmond:1970hb ; Dickson:1981ja ; Millero:1993fd} associées à la méthode de Gran¹¹ {Gran:1952gf} ou à des méthodes d'ajustement non linéaires {Dickson:1981ja ; Johansson:1982vw} permettant de déterminer l'Alc mais aussi le CID à l'aide de modèles mathématiques {JamesN:1992bz}. Toutes ces études insistent néanmoins sur l'aspect délicat de la mesure de ces paramètres, de la

¹⁰ Il existe une méthode utilisant la chromatographie en phase liquide {Hu:2001dd} d'une telle méthode est sa grande précision ($\pm 0,5\%$), une limite de détection de l'alcalinité à $3\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour $100\mu\text{L}$ d'échantillon injecté mais n'est absolument pas adaptée aux mesures *in situ* car la colonne chromatographique se bouche très facilement et nécessite une régénération régulière. En revanche, elle permet de déterminer l'alcalinité pour des micro-volumes d'échantillon ce qui est quasiment impossible par titration

¹¹ Pour les eaux douces dont il est peu question ici, la méthode dérivée de celle de Gran a fait suite à une détermination du TAC faite par titration en présence d'indicateur coloré.

nécessité de standardisation {Neal:1999uf} systématique des procédures¹² afin de pouvoir certifier les approches, retravailler sur les constantes de dissociation et ainsi permettre une intercomparaison des données. Ces procédures de mesures, grâce à un fort niveau de technicité permettent un haut niveau de précision. Mais compte tenu de ce haut niveau d'exigence métrologique, elles restent en général limitées à des échantillonnages discrets (dans le temps et l'espace) et aux analyses faites *ex-situ* au laboratoire. Les précisions atteintes sont de ± 1 à $2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ {Dickson:1981ja ; Lee:1995fo; Perez:1987kb}. Elle a aussi été mesurée en ligne à bord de navires {Millero:1998vy ; Millero:2007dj} et les précisions atteintes sont les mêmes qu'au laboratoire de l'ordre de $(\pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1})$ et la justesse de $\pm 3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Toutes ces méthodes utilisent un appareillage relativement lourd et complexe les rendant difficilement adaptables à des capteurs autonomes de mesures *in-situ* : d'une part, l'utilisation de filtres rend fréquente l'obligation de les changer afin de ne pas les obstruer, et d'autre part l'utilisation d'électrodes engendre toutes les contraintes décrites précédemment quant à leur utilisation. Elles restent aussi relativement dispendieuses en temps (15 min) {Almeida:2001uf} comparé, comme on va le voir à la spectrophotométrie. Peu d'appareils de mesure ont vu le jour : on notera un prototype *in-situ*, utilisant la méthode dite du pH (mesure du pH avant et après acidification en une étape) qui atteint des précisions de $\pm 0,002$ unité pour et de $\pm 2,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ pour l'Alc {Bensoussan:2004vr} et deux autres appareils mesurant aussi l'Alc par titration potentiométrique avec des précisions du même ordre de grandeur {Kimoto:2001va ; Watanabe:2004wc}.

1.8.2.2 Méthodes Spectrophotométriques

Les premières mesures spectrophotométrique de l'Alc datent des années 1980 avec le premier « phototitrateur » {Graneli:1977ew}. Les mesures par titration potentiométriques et surtout la plus ancienne ({Anderson:1946cp ; Culberson:1970ty}) est connue pour être la moins performante ($\pm 4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) et son emploi a été questionné par {Crawford:1997wr}.

Ce n'était pas le principe de la titration elle-même qui était en cause (l'ajout d'acide) mais la qualité de la détermination du pH acide {Breland:1992fh}. Ces derniers déterminent Alc avec une équilibration directe avec du CO_2 et l'année suivante ils proposent une méthode qui

¹² d'où la fabrication de matériel certifié d'Alc {Dickson:2003iw}

combine la rapidité et la simplicité de la titration en une seule étape {Culberson:1970ty} avec la précision et la rapidité des mesures spectrophotométriques de pH de fin de titration. Le vert de bromocrésol, une autre sulfonephthaléine, est utilisé et la précision de la méthode dans l'eau de mer est de $\pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ {Breland:1993eo}.

Plus récemment, des méthodes de suivi spectrophotométriques de titration sont développées afin de diminuer considérablement l'excès d'acide ajouté après le point équivalent et ainsi limiter les erreurs sur la mesure du pH final. Les premiers auteurs reportent des précisions de 0.3 mol.kg^{-1} et une justesse allant de 0.3 à 0.9 mol.kg^{-1} {Yao:1998da} et plus récemment, une méthode qui peut être appliquée à une titration en général montre des précisions de $\pm 4 \mu\text{M}$ pour des Alc allant de 2100 à $2500 \mu\text{M}$ {Martz:2006vd}. Enfin pour finir ce tour d'horizon de la mesure dans le milieu marin, plusieurs systèmes automatisés ont été conçus mais sont dédiés à des analyses en laboratoire {Roche:1998wy ; Mesquita:2004wv ; Okamura:2010um ; Byrne:2010tn}.

Toutes ces méthodes sont très précises et utilisent, sans exception, un acide fort pour la titration, très bien adapté car l'alcalinité de l'eau de mer ne varie que dans un domaine très restreint. Dans les eaux continentales, l'alcalinité peut être très variable {Michard:2002vk} et l'utilisation d'un acide faible (acide formique) permet de travailler sur une gamme d'alcalinité plus étendue, les variations d'absorbance étant plus importantes et donc la précision accrue. Le pH de fin de titration est mesuré par spectrophotométrie avec le bleu de bromophénol {Podda:1994to} et la méthode est adaptée aux eaux porales {Sarazin:1999va}, montrant la rapidité d'exécution de la méthode (la minute) et ce sur de faibles volumes d'échantillons (quelques mL). Ces méthodes sont en très bon accord avec les méthodes de titrations classiques, en l'occurrence une titration selon la méthode de Gran (1%). Il est utile de noter ici que le système de {Yao:1998da} peut être adapté aux eaux continentales (car le pH est suivi en direct lors de la titration).

Au niveau des capteurs *in-situ*, rien à l'horizon à part peut-être l'équipe de Degranpré ayant mis au point le SAMI-pH {Martz:2003tt}. Elle travaillait à la même époque sur un SAMI-Alk peu avancé d'après Degranpré : SAMI-Alk nécessitera « a diligent simple minded bull headed long term effort with an equal long term commitment and patience by funding agencies ».

1.9 CONCLUSIONS

Autant pour le pH que pour l'Alc et dans un cadre de mesures *in-situ* sous entendant une automatisation, les méthodes de déterminations potentiométriques montrent leurs limites sur de nombreux aspects. La spectrophotométrie, déjà exploitée depuis longtemps pour la mesure du pH a montré son efficacité pour ce type de mesures en alliant rapidité, précision et commodité de mise en œuvre la rendant particulièrement dédiée à des mesures automatisées dans des systèmes compacts destinés à la mesure dans le milieu naturel durant des périodes allant de quelques jours à plusieurs années. La mesure spectrophotométrique de l'alcalinité a aussi été développée mais les méthodes en vigueur ne sont pas adaptées à leur utilisation dans des capteurs de mesures autonomes pour les eaux continentales. La méthode développée dans ce travail permet de répondre à ce manque. La mesure spectrophotométrique du couple pH-Alc permettrait ainsi d'accéder, en théorie du moins, aux quatre paramètres du système carbonate par une méthode adaptée à une mesure autonome alliant précision, justesse, rapidité (pour suivre les processus rapides) et de surcroît, commune aux deux paramètres. S'ajoute à cela la commodité de la mesure spectrophotométrique commune à la détermination du pH (déjà largement employée par la communauté) et de l'alcalinité, son développement étant l'objet d'une grande partie du chapitre suivant.

CHAPITRE II

Bases Théoriques et Étude Préliminaire

« D'impossibles à imaginaires, d'imaginaires à complexes. Combien d'idées, de théories, de procédés ont suivi ce chemin pour devenir « réalité » ! »

Denis Guedj - *Le théorème du Perroquet*

CHAPITRE 2.

BASES THEORIQUES ET ETUDE PRELIMINAIRE

Après de brefs rappels sur la mesure spectrophotométrique et sur les mécanismes d'absorption des indicateurs colorés, ce chapitre s'attache à présenter le principe des deux méthodes ainsi que les caractéristiques des indicateurs utilisés, puis le développement mathématique permettant d'aboutir aux expressions spectrophotométriques du pH et de l'alcalinité auxquelles s'adjoint une étude de sensibilité.

Les bases théoriques posées, la seconde moitié du chapitre décrit les expérimentations et la mise au point des méthodes avant leur intégration dans un système automatisé. La mesure spectrophotométrique du pH étant depuis plus de 25 ans très largement étudiée et ne comportant pas d'écueils particuliers, la mise au point a été sommaire, pour ne pas dire inexistante. Le cœur de ce chapitre – et en ma qualité de chimiste, surement le cœur de ce manuscrit – réside dans le développement de la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité, des premiers essais jusqu'à la publication d'un article validant la méthode sur des eaux minérales et naturelles.

2.1 GENERALITES ET PRINCIPES

2.1.1 Generalites

2.1.1.1 La Spectrophotométrie

Au sens large, les indicateurs sont des systèmes qui changent (d'une façon que l'on peut mettre en évidence) en fonction de la concentration de certains ions en solution. Ils permettent donc de déterminer ces concentrations ou de mettre en évidence leurs variations. Les indicateurs colorés sont des substances chimiques dont la couleur varie suivant le milieu. Il existe des indicateurs colorés sensibles au pH (formes acide et basique), au potentiel d'oxydo-réduction (formes oxydée et réduite) ou à la présence d'un ligand (formes complexée et libre). On utilisera la première catégorie, couplée à une mesure optique, la spectrophotométrie, méthode exploitant les propriétés moléculaires des indicateurs et mettant en jeu, comme on va le voir, les électrons participant aux liaisons chimiques.

On désigne sous le nom spectrophotométrie (d'absorption) une méthode très générale dont le principe est le suivant : un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution (parfois le gaz) à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, la concentration de l'espèce absorbante peut être déduite. La capacité à absorber un rayonnement d'une espèce est définie par son coefficient d'extinction molaire ε . S'il est nul, l'espèce en solution est transparente vis à vis du rayon incident. L'unité un peu obscure de cette grandeur ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) peut être saisie comme suit : si un faisceau lumineux monochromatique d'intensité I_0 traverse une solution d'épaisseur l (cm) d'indicateur coloré à la concentration C_T (mol.L^{-1}) et de coefficient d'extinction molaire ε ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 2.1), la fraction du rayonnement transmis ou transmittance T se calcule par la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C_T} \quad (2.1)$$

Avec I , l'intensité du rayon transmis. La grandeur utilisée est l'absorbance A ou densité optique (DO), grandeur sans unité définie par :

$$A = -\log_{10}(T) \quad (2.2)$$

Il est d'usage d'utiliser le logarithme décimal pour les liquides et le népérien pour les gaz. Le passage d'une base à l'autre est aisé mais les deux formules donnant des résultats différents, il est prudent de vérifier exactement de quelle manière l'absorbance est calculée.

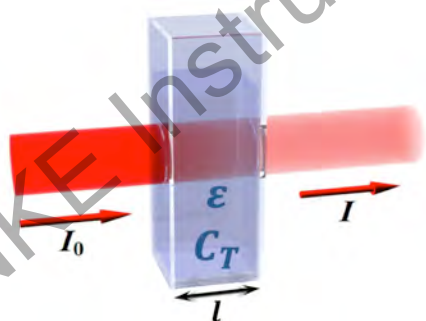


Figure 2.1 Loi de Beer-Lambert

La validité rigoureuse de la loi de Beer-Lambert est soumise à deux contraintes principales. La lumière utilisée doit être suffisamment monochromatique et la concentration de l'indicateur coloré ne doit pas être trop élevée (voir domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert).

2.1.1.2 Les indicateurs colorés – Aspects mécanistiques

Une espèce chimique est colorée à partir du moment où elle peut absorber sélectivement des photons à certaines longueurs d'ondes du spectre visible. L'énergie d'absorption du composé est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du maximum d'absorption, chaque longueur d'onde d'absorption correspondant à une longueur d'onde d'émission et donc à une couleur.

Les molécules colorées sont constituées de l'association de deux types de groupements d'atomes : les groupes chromophores et les groupes auxochromes. Les groupes chromophores permettent à la molécule de se situer à des énergies d'absorption proches du visible. Il s'agit le plus souvent de systèmes d'électrons conjugués (c'est-à-dire des alternances entre orbitales σ et orbitales π , n ou p). Chaque type de transition électronique correspond à des énergies d'absorption différente, la longueur d'onde du maximum d'absorption augmentant avec le nombre d'électrons délocalisés. Les groupes auxochromes (tels que $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, quant à eux, possèdent des électrons non partagés leur permettant de se coupler aux groupements chromophores et ainsi influencer la couleur des molécules. La diversité des groupements auxochromes est donc à l'origine des différences entre les couleurs des composés présentant la même structure de base d'où la diversité des indicateurs colorés existant.

Les indicateurs colorés utilisés dans cette étude sont de la famille des sulfonephtaléines. De part leurs propriétés optique et acido-basique, elles conviennent tout à fait à la mesure du pH d'eaux naturelles. En effet, elles présentent une large variabilité de densité optique dans une gamme de pH d'environ 2 unités et les spectres des formes acide et basique sont très différents (Byrne:1987dq).

Les sulfonephtaléines sont des molécules dérivées du triphénylméthane ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}$), hydrocarbure composé de trois cycles phényles liés à un carbone central. Cette structure permet un grand nombre de délocalisations d'électrons π (délocalisant donc la charge positive pouvant être portée par le carbone central) mais aussi à différents groupes fonctionnels de venir se positionner sur les cycles (augmentant encore plus la conjugaison du système). Un groupement sulfone ($\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}'$) est positionné sur un des cycles, d'où le nom de la famille de ces molécules, les sulfonephtaléines. Les différentes espèces de cette famille se distinguent les unes des autres par la nature des hétéroatomes présents sur les cycles. La conséquence directe de cette forte

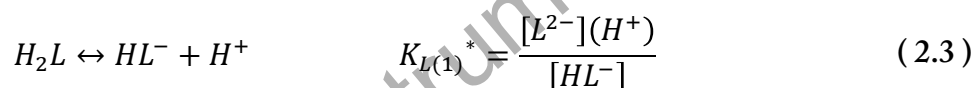
délocalisation est des longueurs d'onde d'absorption élevée (car les niveaux de transitions énergétiques sont faibles), d'où leur coloration dans le spectre visible.

Leur caractère acido-basique permettant une mesure de pH est dû à la présence d'un groupe auxochrome $-OH$. Le départ d'un (ou plusieurs) proton(s) permet une délocalisation électronique plus importante, diminuant l'énergie d'activation de la transition et augmentant la longueur d'onde du maximum d'absorption. Inversement, la fixation d'un proton diminue la délocalisation. En effet, dans leur forme basique, les doublets de l'oxygène chargés négativement sont nettement délocalisés, alors que dans les formes acides, ils participent à la formation de la liaison $O-H$.

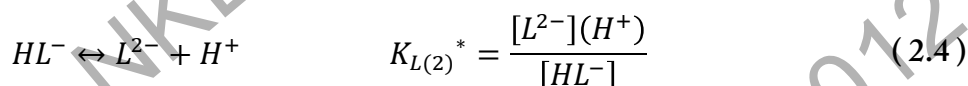
2.1.2 Principes

2.1.2.1 Mesure Spectrophotométrique du pH

La méthode de mesure spectrophotométrique du pH est basée sur les propriétés acido-basique et optique de ces sulfonephthaléines lorsque ces dernières sont mélangées à l'échantillon à analyser. Les sulfonephthaléines sont des diacides faibles. Elles possèdent donc deux constantes d'acidité. Le premier équilibre met en jeu la forme acide, symbolisée par H_2L et la première forme basique (ou seconde forme acide) HL^- selon :



Le second équilibre met en jeu la forme acide HL^- et la forme basique L^{2-} totalement déprotonnée,



Le pH de la solution dans laquelle l'indicateur est dilué déterminera les proportions de H_2L , HL^- et L^{2-} , donc la teinte de la solution qui sera mesurée spectrophotométriquement. En général, la constante d'équilibre $K_{L(1)}$ de la réaction est très grande (10^{-1}), donnant un pK_L très petit. Cet équilibre est négligeable aux pH des eaux naturelles (~ 8) où seul l'équilibre est à considérer.

$K_{L(2)}$ peut-être écrite sous la forme suivante dite de Henderson-Hasselbalch ({Henderson:1908tn, Hasselbalch:1916ul}) donnant le pH de la solution :

$$pH = pK_L + \log\left(\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]}\right) \quad (2.5)$$

Ce sont les concentrations de HL^- et L^{2-} qui sont mesurées spectrophotométriquement. Historiquement, le pH spectrophotométrique était mesuré à une seule longueur d'onde, en définissant une absorbance maximale $A_{\max}$ (celle d'une solution où l'indicateur est totalement sous sa forme L^{2-}) et une absorbance minimale $A_{\min}$ (celle d'une solution où l'indicateur est totalement sous sa forme HL^-). Les mesures de pH « modernes » ({RobertBaldo:1985dz} et suivants) introduisent la mesure à deux longueurs d'onde, celle des maximums d'absorption de la forme HL^- et L^{2-} de l'indicateur. La mesure à ces deux longueurs d'onde permet d'introduire la mesure directe du rapport $[L^{2-}]/[HL^-]$ et ainsi de s'affranchir de la concentration de l'indicateur. Cette méthode nécessite seulement une unique étape de détermination des coefficients d'extinction molaire de chaque forme aux deux longueurs d'onde de travail. Connaissant le pK_L et ses variations en température et force ionique, la mesure du rapport d'absorbance permet la détermination du pH de la solution.

Chaque indicateur n'est utilisable que sur une certaine plage de pH et doit par conséquent être choisi en fonction de ce dernier. En première approximation, les mesures ne peuvent s'effectuer que dans la gamme de pH comprise entre $[pK_L-1 ; pK_L+1]$. C'est dans cette zone que l'on observe de grandes variations d'absorbance pour des faibles variations de pH. Au-delà, les variations d'absorbance avec le pH deviennent faibles et l'erreur sur le pH importante car la totalité, ou presque, du colorant est passée totalement sous l'une de ses formes. En réalité, ce n'est pas tout à fait vrai. Le coefficient d'extinction molaire de la forme basique étant nettement plus grand que celui de la forme acide, la zone de mesure est légèrement décalée vers les pH basiques. Le choix du colorant s'avère donc primordial et doit être fait en fonction de la valeur du pH de la solution à étudier.

L'indicateur coloré utilisé pour la mesure du pH dans cette étude est le rouge de crésol (CR). De formule moléculaire brute $C_{21}H_{18}O_5S$ (sel acide¹³) et de masse molaire $382,43 \text{ g.mol}^{-1}$, il se distingue des autres sulfonephthaléines par la présence de groupements méthyles (CH_3) situés en para sur les cycles. Cette sulfonephthaléine est particulièrement adaptée à son utilisation dans les eaux continentales car pK_{CR} ($\sim 8,4$) est proche des valeurs rencontrées dans ces milieux. Les formules chimiques complètes des différentes formes du CR sont données dans la Figure 2.2.

Contrairement au milieu marin, les eaux continentales sont souvent mal tamponnées et l'addition d'indicateur (un diacide faible) peut légèrement modifier le pH. Ce problème est contourné en faisant plusieurs additions successives sur le même échantillon et en mesurant l'absorbance de la solution après chaque addition. La variation de pH subséquente à chaque ajout étant constante, une extrapolation permet le calcul du pH de la solution avant l'addition d'indicateur {Chierici:1999vp ; French:2002vn}.

2.1.2.2 Mesure Spectrophotométrique de l'Alcalinité

Le principe de la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité consiste en un mélange d'une solution contenant un acide faible et un indicateur coloré à un volume connu d'échantillon. Cette solution réactive sera désignée par la suite par CWA pour Colored Weak Acid). Lors du mélange, les bases contenues dans l'échantillon sont neutralisées par l'acide formique (HFO), générant des ions formiates FO^- , base conjuguée de HFO. Le pH de fin de réaction (titration des bases) est mesuré spectrophotométriquement. Le pH de fin de titration dépend de la quantité d'HFO introduite et de l'alcalinité de l'échantillon mais est en général compris entre 3 et 4,5. La sulfonephthaléine adaptée à la mesure de ce pH est le bleu de bromophénol (BPB) dont le pK_a ($\sim 3,9$) est très proche de celui de HFO ($\sim 3,6$).

¹³ Dans le commerce, on peut trouver le CR sous sa forme HL^- dans un sel de sodium, de formule moléculaire brute $C_{21}H_{17}O_5SNa$ et de masse molaire $404,42 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est donc important de connaître quel sel est utilisé car les masses pesées pour une même concentration seront différentes. De plus, le CR sous cette forme se dissout mieux que son homologue acide.

Le BPB, de formule brute $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ et de masse molaire $669,96 \text{ g.mol}^{-1}$, se distingue du CR par la substitution des groupements méthyles par deux atomes de brome (Br). Il possède lui aussi deux acidités (Figure 2.3). La forme H_2L n'absorbe cependant pas dans le domaine visible mais dans le proche infra-rouge ($\sim 270 \text{ nm}$). L'utilisation de (2.4) est ici évidente et contrainte. Dans le commerce on le retrouve en général sous sa forme de sel de sodium.

La méthode reposant sur une mesure de pH, il convient de déterminer comme pour le CR, les rapports de coefficients d'extinction molaire de l'indicateur ainsi que pK_{BPB} auquel s'ajoute pK_{Fo} la constante de dissociation de HFO car, ne l'oublions pas, la mesure est une « simple » titration des bases de l'échantillon en une seule addition d'acide, suivi de la détermination du pH spectrophotométriquement.

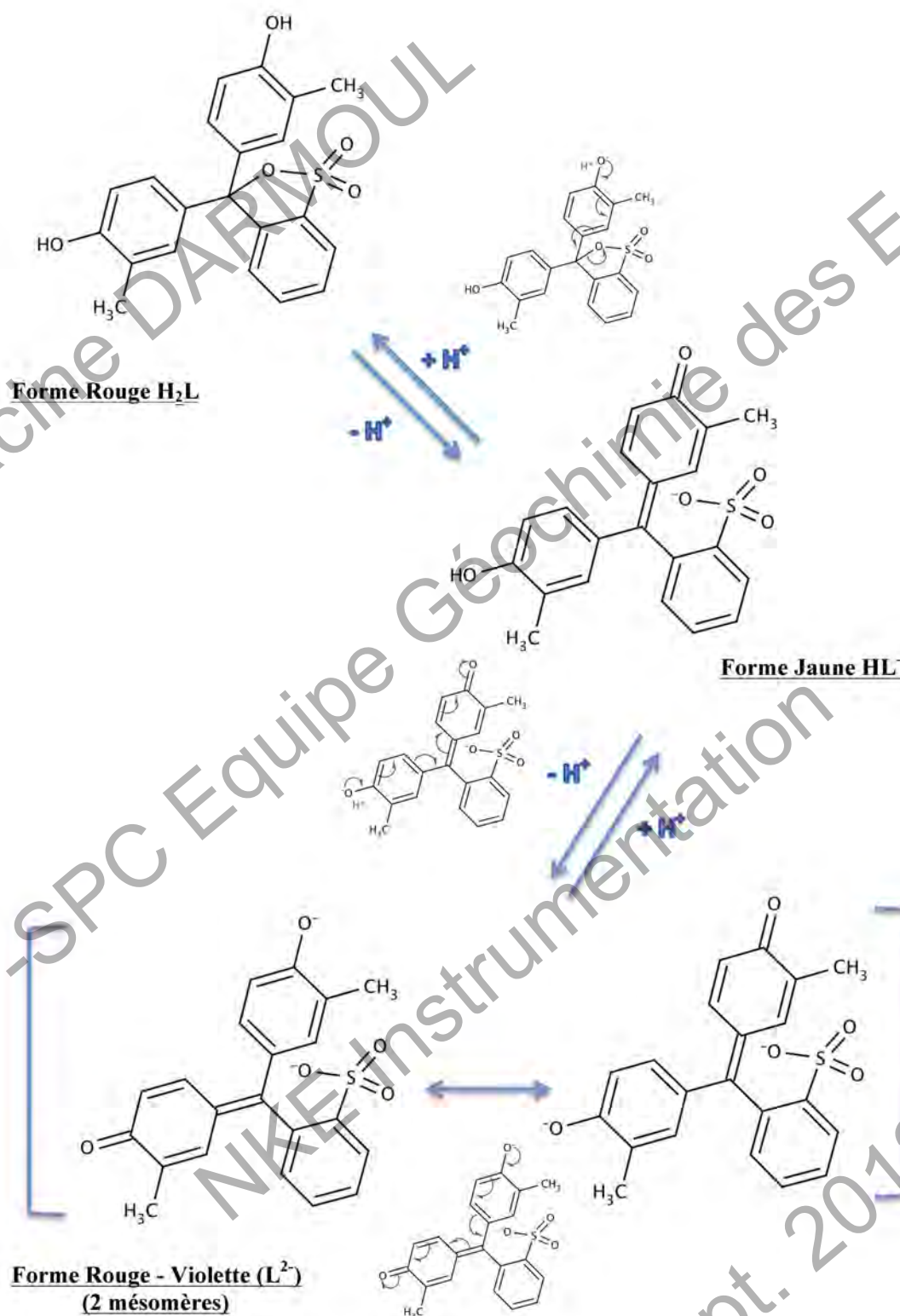


Figure 2.2 La molécule de CR et ses différentes formes

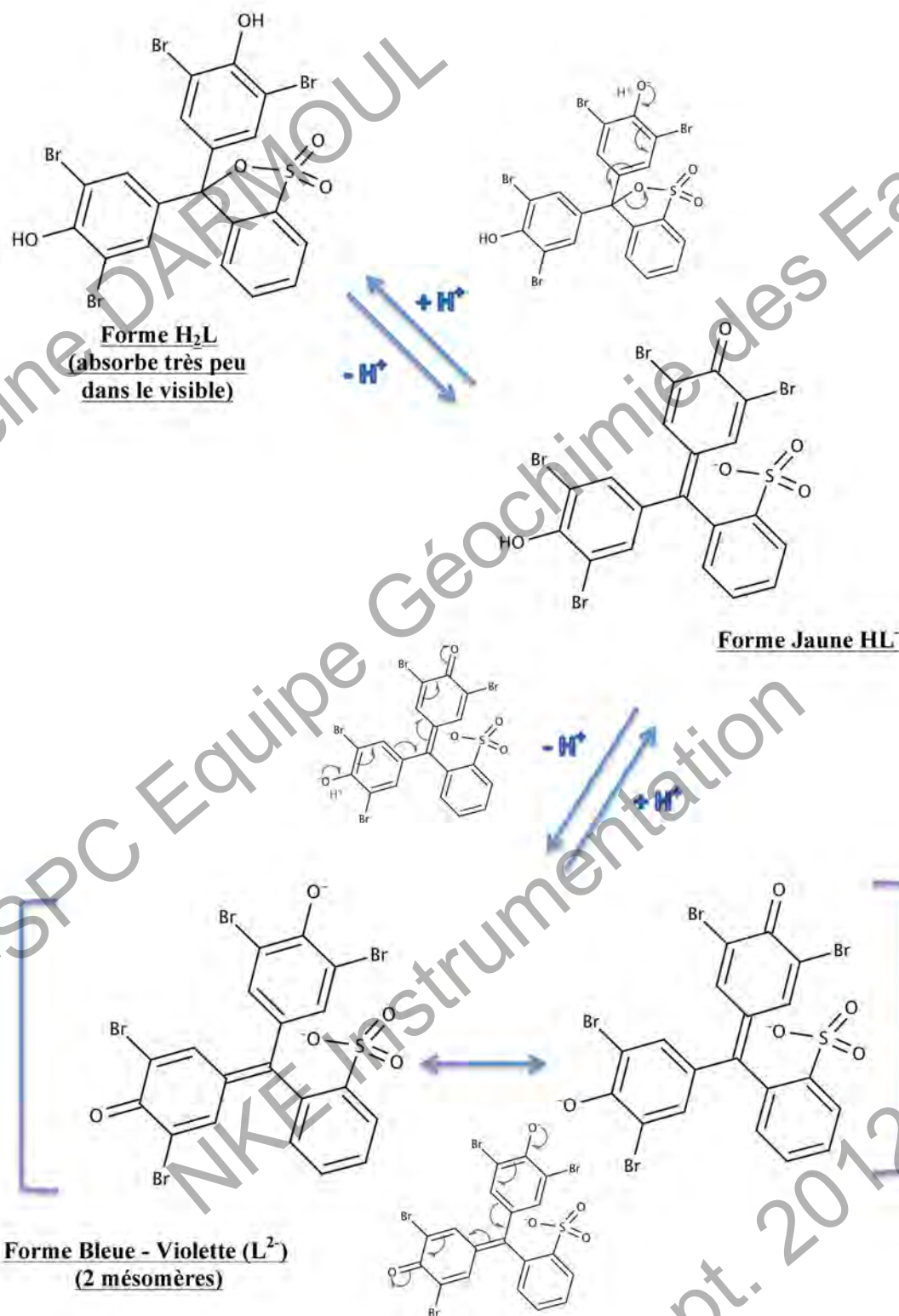


Figure 2.3 La molécule de bleu de bromophenol et ses différentes formes

2.2 INDICATEURS COLORES – ETUDE PRELIMINAIRE

Se reporter à la section 3.1 pour la description du spectrophotomètre utilisé dans cette partie (Evolution 600, ThermoScientific).

2.2.1 Spectres

2.2.1.1 Rouge de Cresol

La Figure 2.4 présente les spectres des différentes formes du rouge de crésol : la forme rouge H_2L , la forme jaune HL^- et la forme rose L^{2-} à une concentration de $1,6 \cdot 10^{-5}$ M. La forme rouge est préparée dans une solution d'acide chlorhydrique $5 \cdot 10^{-1}$ M, la forme jaune dans une solution tampon d'hydrogénophthalate de potassium (pH = 4), la forme rose dans une solution de soude 0,01M. Les maxima d'absorption des formes rouge, jaune et rose sont situés respectivement à 519 nm, 434 nm et 572 nm. Trois spectres intermédiaires mélangeant les formes HL^- et L^{2-} sont obtenus en utilisant successivement une solution tampon phosphate (pH 7), un mélange borate de sodium et d'acide borique¹⁴ (pH 8.2) et un tampon borax (pH 9.18).

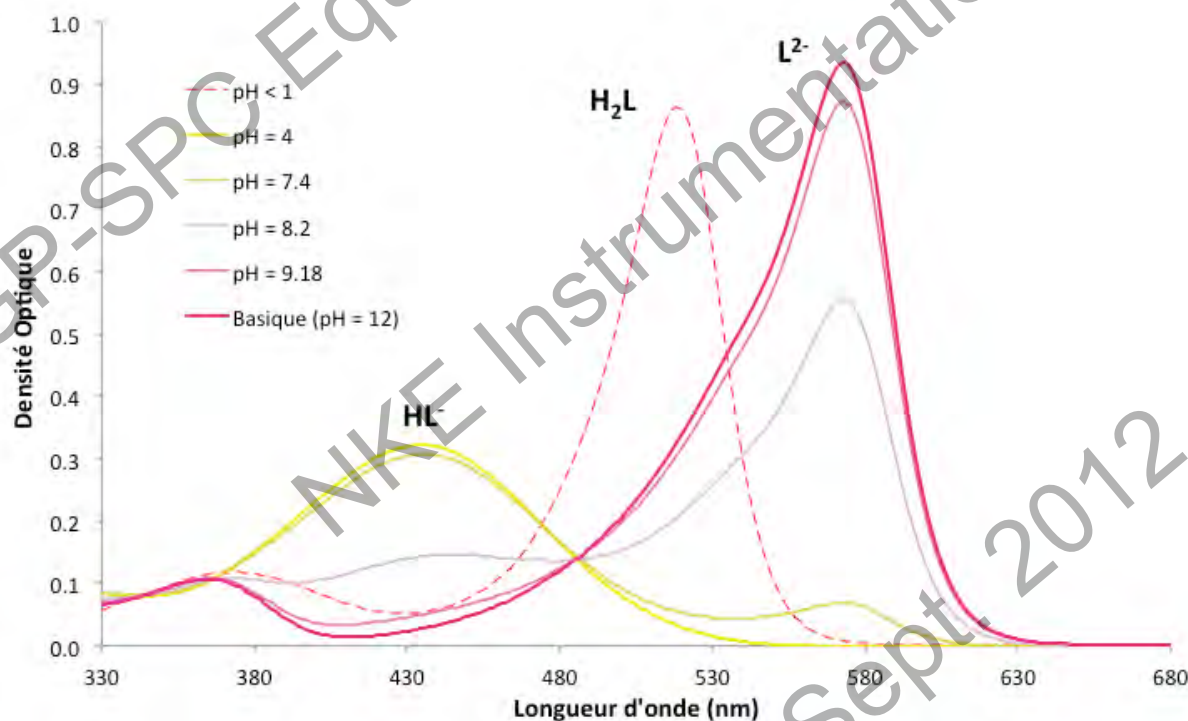


Figure 2.4 Spectre des différentes formes du CR

¹⁴ 0,018 M de borate de sodium et 0,13 M d'acide borique.

Les spectres de ces différentes solutions (excepté la plus acide) se coupent en un même point situé à 486 nm. C'est la longueur d'onde du point isobestique. Quelque soit le pH de la solution en ce point, la densité optique est constante pour une concentration donnée d'indicateur. Le spectre du mélange passe donc par ce point et la densité optique à cette longueur d'onde permet de contrôler la concentration totale de colorant. Si la mesure doit être faite, elle doit être précise en longueur d'onde car la densité optique varie rapidement autour de ce point. La densité optique de tous les spectres devient nulle à partir de 650 nm. Le colorant, quelque soit le pH, n'absorbe plus. Cette propriété est intéressante pour corriger les éventuelles dérives du spectrophotomètre (lampe, détecteur) {Byrne:1989ux} mais aussi de tenir compte des différentes positions de la cuve dans le spectrophotomètre lors de chaque mesure {French:2002vn}.

2.2.1.2 Bleu de Bromophénol

La Figure 2.5 présente les spectres des différentes formes du bleu de bromophénol : la forme jaune HL^- et la forme bleue L^{2-} à une concentration de 1.10^{-5} M. La forme diacide H_2L est, quant à elle, invisible, absorbant dans le proche infra-rouge (~ 270 nm); la forme jaune est préparée dans une solution contenant 1% d'HCl et la forme bleue dans une solution de soude 10^{-2} M. Les maximums d'absorption de ces deux formes sont situés respectivement à 437 nm et 591 nm. Quatre spectres intermédiaires mélangeant les deux formes sont obtenus en neutralisant de manière graduelle la quantité d'HFO dans la solution avec de la soude 10^{-2} M. Le point isobestique est situé à 499 nm et la densité optique de tous les spectres devient nulle à partir de 680 nm.

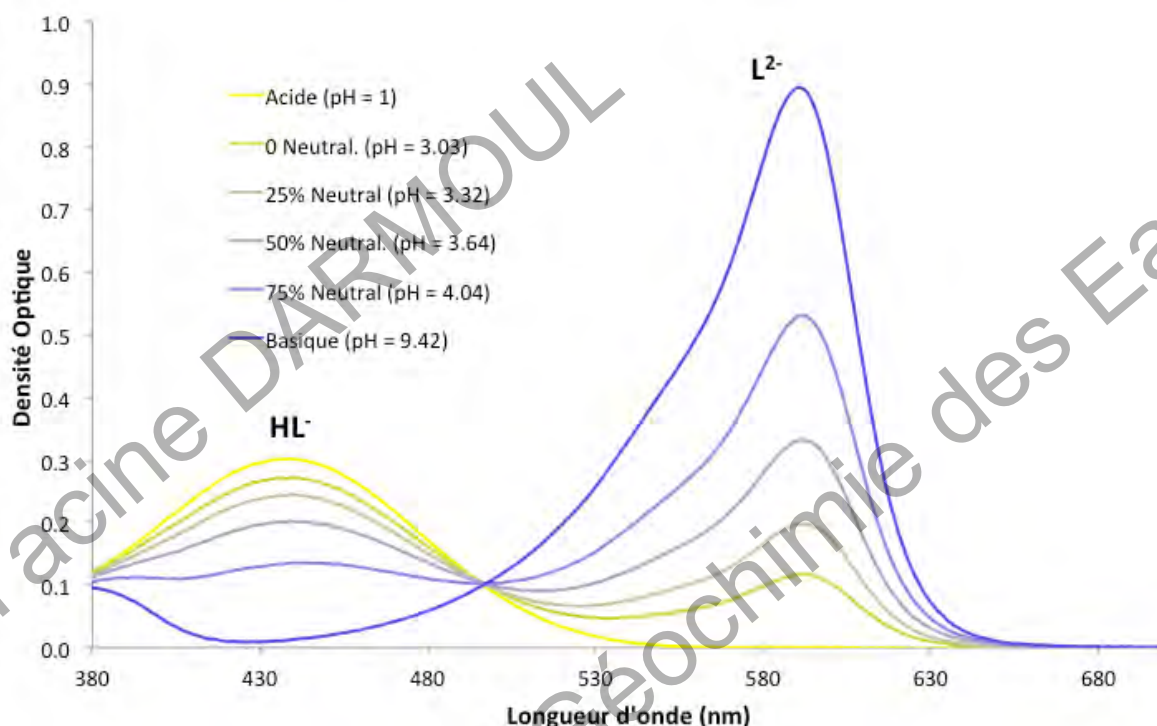


Figure 2.5 Spectre des différentes formes du BPB

2.2.2 Choix Des Concentrations

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'un indicateur coloré en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. La loi n'est cependant valable que sous une lumière monochromatique traversant une solution colorée homogène et dans une gamme de concentration d'indicateur plus ou moins étendue selon les performances du spectrophotomètre. Elle se vérifie en traçant la densité optique en fonction de la concentration en indicateur, toujours en le diluant dans des solutions lui imposant une forme unique (tampon pH 4 ou HCl 10^{-2} M et NaOH 10^{-2} M).

Les Figure 2.6 et Figure 2.7 montrent les variations de densité optique en fonction de la concentration en indicateur aux deux longueurs d'onde de travail. La densité optique au point isobestique est aussi reportée (moyenne des densités optiques mesurées sur des deux formes).

Pour une concentration donnée, les densités optiques les plus grandes sont celles obtenues pour la forme basique à sa longueur d'onde de maximum d'absorption (572 nm pour le CR et 591 nm pour le BPB). La densité optique à cette longueur d'onde varie linéairement jusqu'à une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M pour le CR, $4 \cdot 10^{-5}$ M pour le BPB et correspond à des densités optiques de 3 et de 4 respectivement. Au delà de ces concentrations, les points

s'écartent de plus en plus de la droite, dépassent les capacités de détection du spectrophotomètre et montrent la limite de validité de la loi de Beer-Lambert. Dans la même gamme de concentration, aux deux autres longueurs d'ondes, on ne sort pas du domaine de linéarité de la loi. Nous avons choisi de travailler dans une gamme de densité optique n'excédant pas 1, correspondant à des concentrations de $2 \cdot 10^{-5}$ M en CR et de $1.8 \cdot 10^{-5}$ en BPB car, au delà, la justesse et la précision de la mesure se dégradent (Annexe 4).

Sachant que les densités optiques reportées ont été réalisées avec des solutions contenant l'indicateur uniquement sous une de ses formes (fixant ainsi une limite haute aux absorbances), une marge de manœuvre existe afin d'améliorer la sensibilité en augmentant un peu la concentration au delà des concentrations limites indiquées.

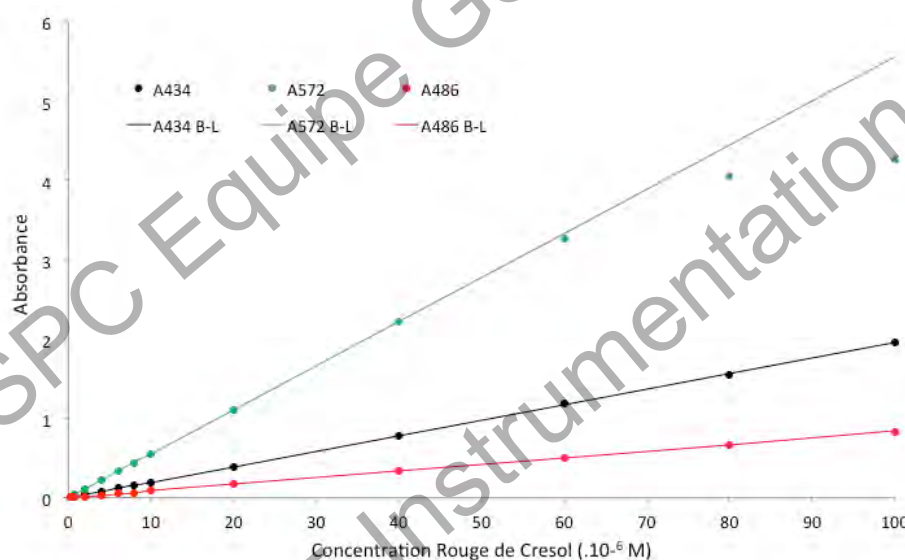


Figure 2.6 Variation de la densité optique du CR en fonction de sa concentration à 434 nm, 486 nm et 572 nm

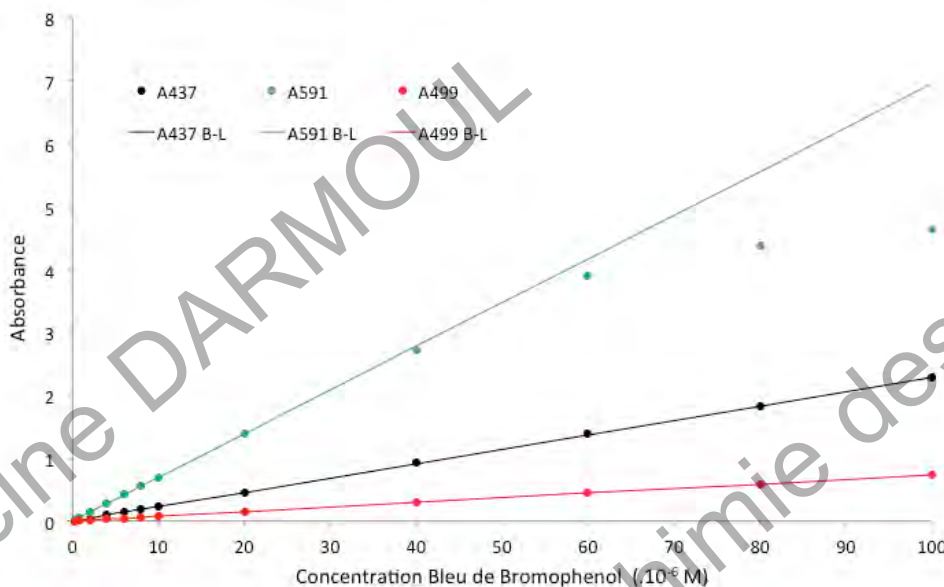


Figure 2.7 Variation de la densité optique du BPB en fonction de sa concentration à 437 nm, 499 nm et 591 nm.

2.2.3 Stabilité Des Colorants

L'absorption de lumière (plus ou moins intense en fonction de la longueur d'onde) par les indicateurs colorés provoque, au cours du temps, une photo-dégradation qui peut conduire à une dégradation totale de la couleur. Le spectre de l'indicateur devient alors uniforme avec une densité optique nulle [Lefevre:1994ue].

La réaction de photo-dégradation dépend du nombre de photons absorbés et non de leur énergie (il faut cependant un minimum d'énergie pour initier la réaction). La température est un catalyseur de la réaction. Le produit de décomposition peut ralentir ou accélérer le processus. Aucune règle précise n'existe, excepté celle-ci : une dégradation aura toujours lieu quoi que l'on fasse pour l'éviter [Nassau:1987db].

Dans l'optique d'une utilisation à long terme des indicateurs dans un système automatisé de mesure, la stabilité des colorants est très importante. Afin de ne pas biaiser l'expérience, les solutions étudiées ont une composition typique (en concentration) de celles utilisées dans le futur capteur. Une solution de CR ($5,10^{-4}$ M) et une solution CWA ($2,10^{-4}$ M de BPB, $1,06.10^{-1}$ M HFO et 2 M NaCl) sont préparées.

Un spectre – de référence – est tracé pour ces deux solutions en les diluant par 13,5 (CR) et 11 (CWA) dans de l'eau MQ. Ce « zéro » effectué, elles sont séparées en trois parties et stockées dans des conditions de température et de lumière différentes. La première au froid (réfrigérateur, 4 °C) et dans l'obscurité (papier aluminium) notée FO ; la seconde, toujours à l'abri de la lumière (papier aluminium, placard) mais à température ambiante (variant entre 15°C à 30°C) notée AO; enfin la troisième est conservée à température ambiante et exposée au rayonnement solaire notée AL. Les spectres de ces différentes solutions sont suivis pendant six mois et comparés au spectre de référence des dites solutions.

Les mesures aux longueurs d'onde des maximums d'absorption des différentes formes de l'indicateur et de l'isobestique sont utiles pour l'étude des processus de dégradation de l'indicateur. Leur étude simultanée permet de tirer des conclusions quant aux processus responsables d'une baisse ou d'une augmentation de la densité optique (dégradation du colorant, changement de pH, évaporation, dilution, précipitation). En l'absence de dégradation du colorant et sans échange de CO₂ entre la solution et l'atmosphère, les densités optiques aux longueurs d'ondes de travail doivent rester constantes. Lors d'une modification de pH de la solution, les densités optiques à 437 nm (434 nm pour le CR) et 591 nm (572 nm pour le CR) varient ensemble dans un sens opposé, déplaçant le spectre vers l'une de deux formes de l'indicateur. Une dégradation entraîne quant à elle la baisse d'une seule longueur d'onde. Lors d'un changement de concentration (évaporation, dilution, précipitation), les absorbances varieront ensemble et dans le même sens. Au contraire, une baisse de densité optique d'une seule longueur d'onde est synonyme d'une dégradation du colorant.

2.2.3.1 Solution de Rouge de Crésol

Dans l'eau MQ le CR est sous sa forme monoacide (HL⁻). Le pH de l'eau MQ, si on la considère pure est de 7 (théoriquement car ce n'est pas mesurable par une électrode). Or, l'eau MQ absorbe du CO₂ atmosphérique, acidifiant l'eau jusqu'à des pH proches de 5,5. Cette valeur de pH place le rouge de crésol quasiment uniquement sous sa forme HL⁻, étant éloigné d'environ quatre unités du pK_{CR-1} (~1,4) et de trois unités du pK_{CR-2} (~8,3). Pour les solutions conservées à l'abri de la lumière naturelle (FO et AO), le spectre a très peu évolué entre l'instant initial et le 181^{ème} jour. La solution exposée au rayon du soleil (AL) présente des

spectres un peu plus variables avec une légère mais perceptible décoloration au cours du temps (Figure 2.8). Le spectre du jour +79 est plus haut que le spectre du jour +50. Cette incohérence est isolée et peut s'expliquer par une légère différence dans la dilution ce jour là.

La Figure 2.9 (données reportées en Annexe 5) présente l'évolution des densités optiques des trois échantillons aux trois longueurs d'onde durant l'expérience et les discussions suivantes s'y rapportent. Les absorbances à 434 nm des solutions FO et AL sont très stables durant l'expérience et comprises dans un bandeau de 0.005 unités de densité optique. Les fluctuations observées sont essentiellement dues aux incertitudes de la mesure et de la préparation des solutions mesurées. AL montre une baisse plus importante (0,002 unités) et relativement constante (0.0001 unité par jour). Le spectre de référence donne une valeur de coefficient d'extinction molaire à 434 nm de $18622 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. En utilisant cette valeur (et assumant la linéarité de la décroissance), on peut calculer des vitesses de dégradation moyenne de l'indicateur. On obtient une vitesse de dégradation de $1,1 \text{ nM.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour FO et AO et de $6,6 \text{ nM.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour AL; un calcul analogue est possible à 486 nm et les conclusions sont identiques avec des vitesses de décroissance un peu plus importante ($1,7$ et $8,9 \text{ nM.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour FO et AO et pour AL, respectivement). L'indicateur étant entièrement sous sa forme acide, les densités optiques enregistrées à 572 nm sont trop faibles pour être exploitées. La solution de CR est donc très stable dans l'obscurité. La température n'a aucune incidence sur la conservation du CR. La photo-dégradation du colorant par la lumière du soleil est incontestable mais reste relativement lente.

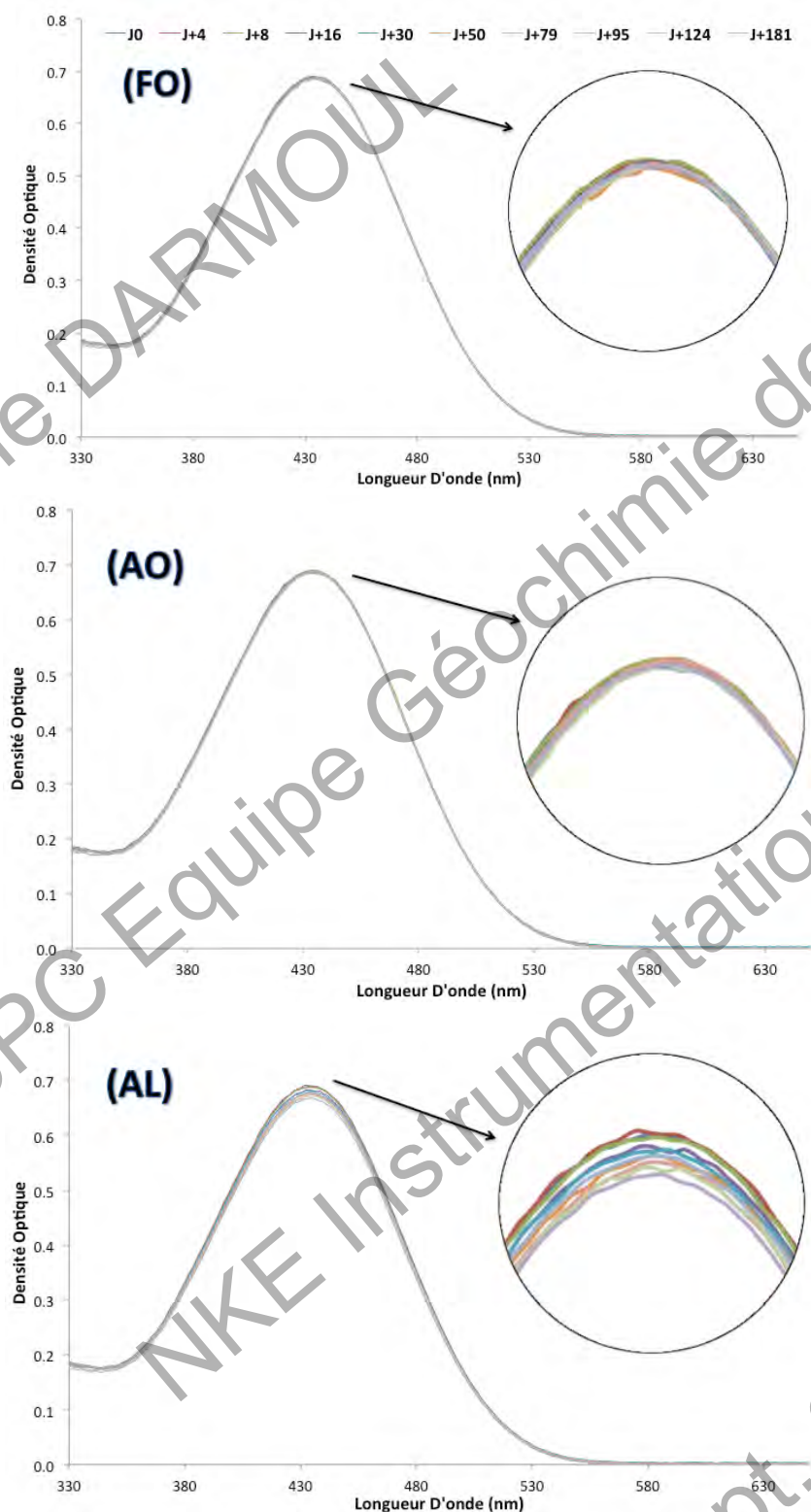


Figure 2.8 Évolution des spectres du CR des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.

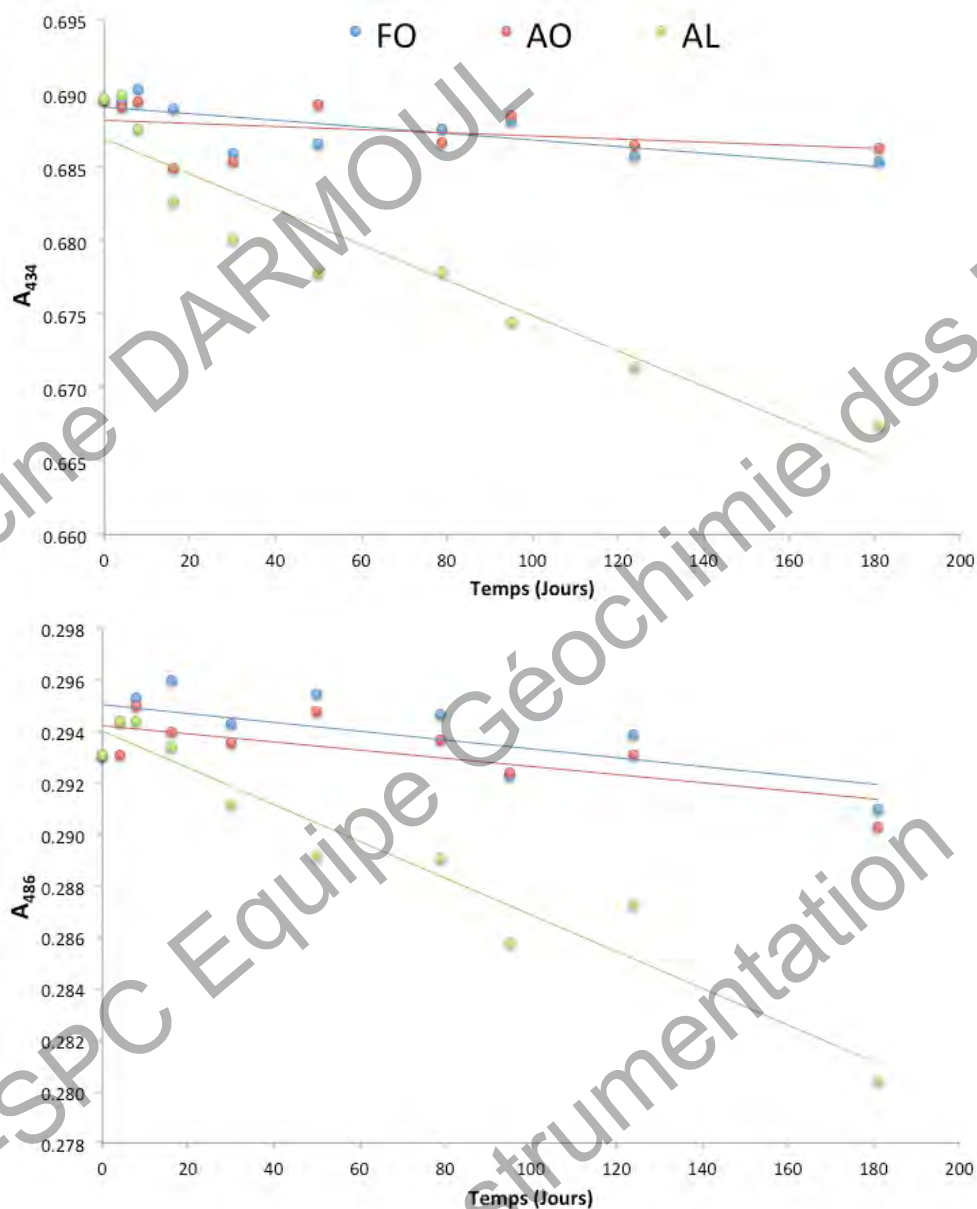


Figure 2.9 Évolution des densités optiques du CR à 434 et 486 nm pour les trois solutions.

2.2.3.2 CWA et Bleu de Bromophénol Seul

2.2.3.2.1 Stabilité de la CWA

La présence d'HFO impose à la solution un pH aux alentours de 3, plus bas que pK_{BPB} (~3,9). La forme acide HL^- (86%) prédomine donc largement sur la forme basique L^{2-} (14%). Les spectres enregistrés sont ici beaucoup plus variables que ceux du CR. Les trois solutions présentent des décolorations plus ou moins importantes au cours du temps (Figure 2.10).

L'évolution des densités optiques aux longueurs d'onde de travail pour les trois solutions est présentée dans la Figure 2.11 (densités optiques reportées en Annexe 6). Elles sont assez semblables pour les solutions FO et AO, montrant une diminution dont l'amplitude s'atténue légèrement avec le temps. Cette atténuation est légèrement plus forte pour la solution AO. Le même profil est enregistré pour AL mais dans des proportions plus importantes. Le spectre de référence donne une valeur de coefficient d'extinction molaire (virtuel, car l'indicateur est ici dans une combinaison de ses deux formes) de $41206 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 437 nm. En utilisant cette valeur, on peut calculer des vitesses de dégradation moyenne de l'indicateur. On obtient une vitesse de dégradation de l'ordre de $10 \text{ nmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour FO et AO et de $20 \text{ nmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour AL. Un calcul analogue à 486 nm et 591 nm, donne les mêmes résultats à $\pm 1 \text{ nmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Dans tous les cas, la solution se dégrade au cours du temps et se transforme en un produit décoloré, qui n'absorbe donc plus la lumière. Ce produit semble ralentir la dégradation, comme c'est parfois le cas {Nassau:1983ua}, puisque les différences entre les absorbances mesurées diminuent. Dans les mêmes conditions d'obscurité, c'est à température ambiante que la limitation de la réaction de dégradation est la plus forte. La température est donc un catalyseur de la réaction. L'impact de la lumière naturelle est clair. De plus, une dégradation se produit aussi à l'abri de la lumière. Les conditions de stockage ne sont donc pas les seules causes de la dégradation.

2.2.3.2.1 Stabilité de BPB seul

Les soupçons se tournent vers l'acide formique. Afin de vérifier cette hypothèse, une solution de BPB seule est préparée et conservée dans les mêmes conditions que les autres. Le suivi de la solution de BPB seule a été démarré après les deux autres à la vue des premiers résultats. Elle n'est suivie que pendant 131 jours ($t=0$ à J+50). Les spectres obtenus sont représentés dans la Figure 2.12. Le BPB est quasi-totalement sous sa forme basique, le pH étant à plus de deux unités de $\text{pK}_{\text{BPB-2}}$. Les conclusions sont identiques à celles tirées pour la solution de CR. La présence de HFO dans le mélange est bien le responsable de la baisse d'absorbance observée dans la CWA. La baisse des densités optiques peut aussi être imputé au passage d'une fraction de l'indicateur sous sa forme diacide H_2L qui n'absorbe pas dans le visible.

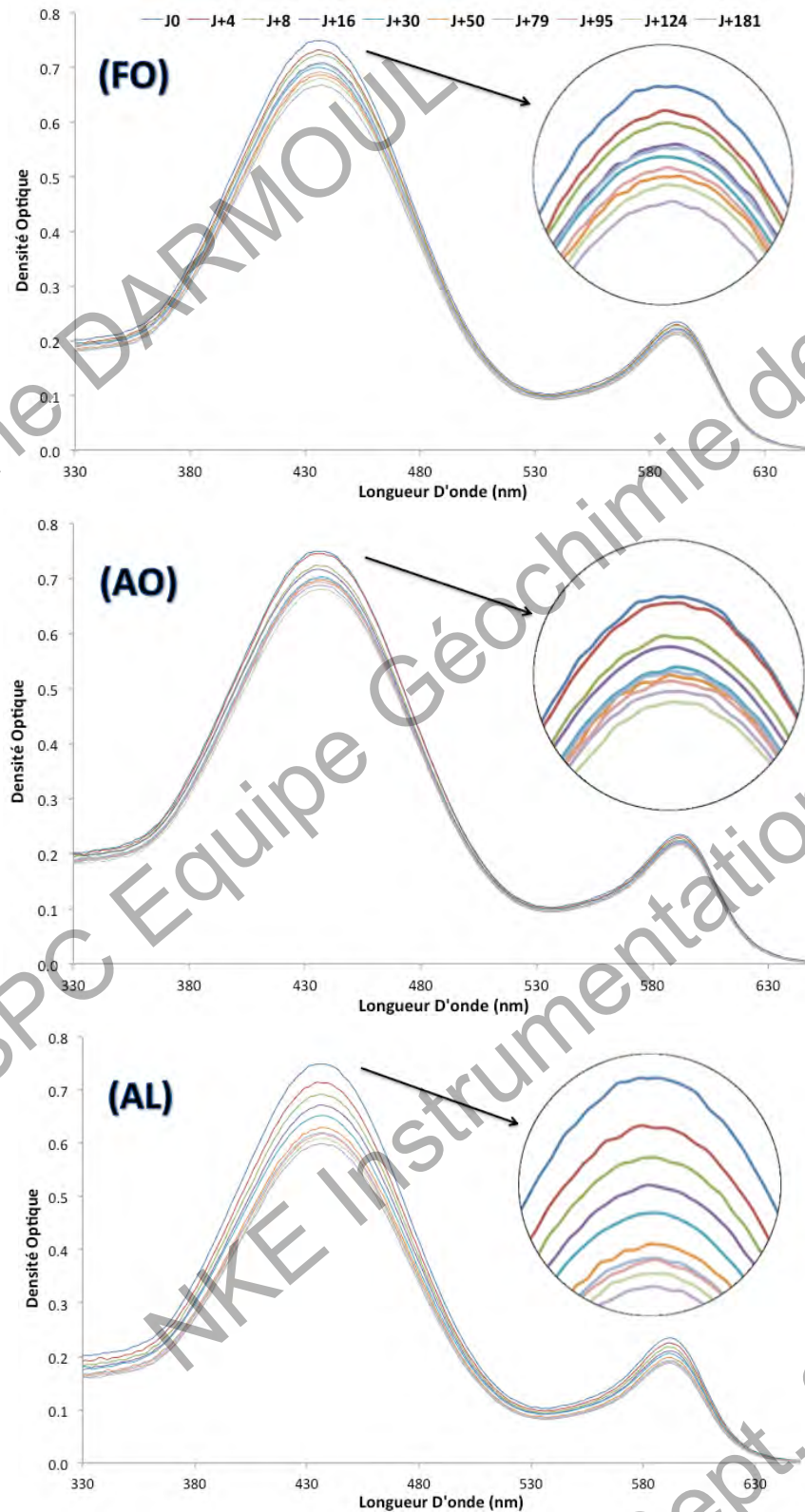


Figure 2.10 Evolution des spectres du BPB des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.

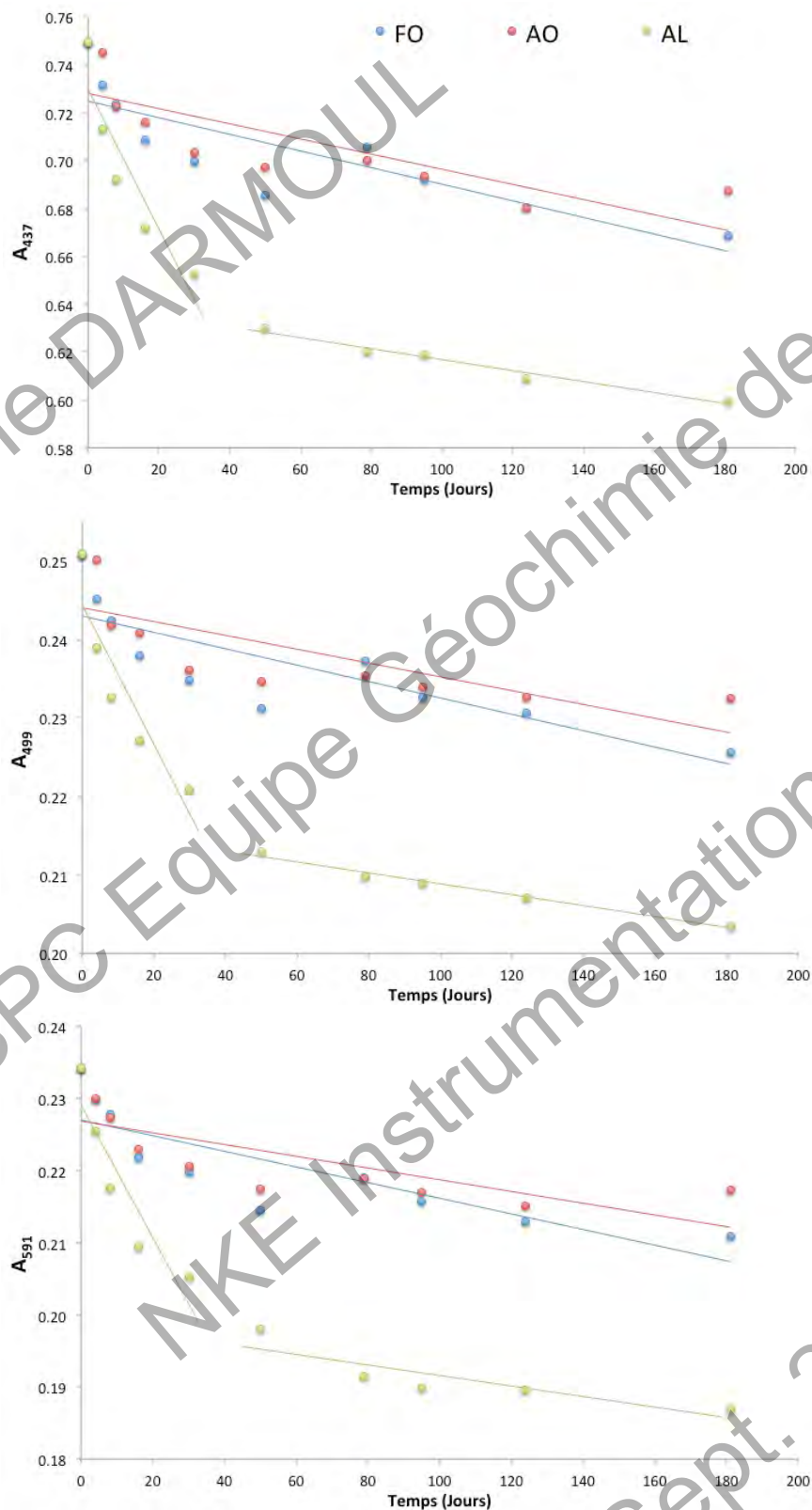


Figure 2.11 Evolution des densités optiques du BPB à 437, 499 et 591 nm pour les trois solutions.

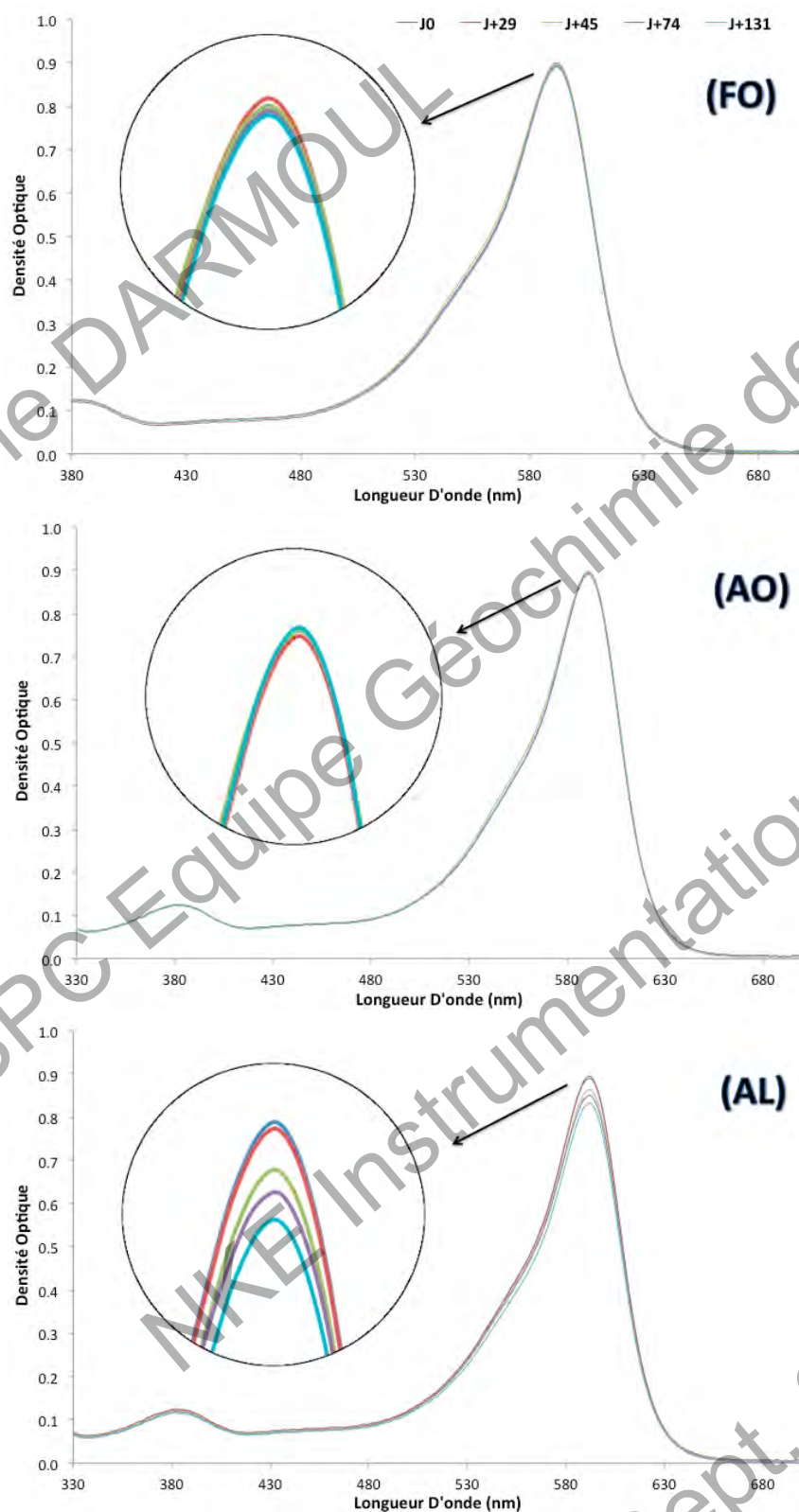


Figure 2.12 Évolution des spectres du BPB seul des solutions FO, AO et AL sur 181 jours.

2.2.3.3 Conclusions

Il existe bien une dégradation des solutions d'indicateur au cours du temps. Cette dégradation est plus importante pour la solution CWA que pour la solution de CR mais reste relativement faible. Les solutions ont été exposées à la lumière du soleil au laboratoire mais dans les conditions réelles de fonctionnement dans le capteur, elles en seront protégées. L'étude de la dégradation devrait être faite dans ces conditions, mais vu les résultats obtenus, elle n'en sera a priori que diminuée. Ceci dit, pour les mesures de pH, on utilise un rapport d'absorbance, ce qui permet de s'affranchir des erreurs de concentrations en indicateur (dégradation ou volume ajouté). Cela est plus problématique pour la mesure de l'alcalinité mais des solutions sont possibles (voir section 2.3.2).

Pour conclure et faire un parallèle direct avec le quatrième chapitre de ce manuscrit (adaptation de la méthode dans un système automatisé), on peut dire que les solutions réactives utilisées pour la mesure du pH et de l'alcalinité sont raisonnablement stables sur une période de 6 mois et pourront être utilisées durant cette période sans risque de dégradation.

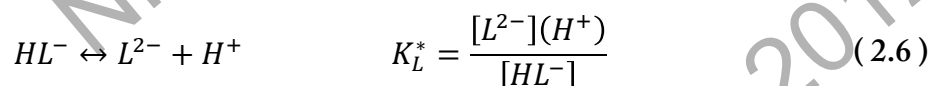
2.3 BASES THEORIQUES

On utilisera ici un formalisme commun au pH et à l'alcalinité même si les indicateurs utilisés ne sont pas les mêmes.

2.3.1 La Mesure Spectrophotométrique Du pH

2.3.1.1 Principes

La réaction d'échange du proton entre les deux espèces HL^- et L^{2-} du couple acido-basique que forme l'indicateur est décrite par la constante d'équilibre K_L^* selon,



où [] représentent les concentrations et () les activités.

La concentration en protons n'est pas mesurable, en revanche son activité l'est. De plus, la loi de Beer-Lambert met en jeu les concentrations des formes de l'indicateur et non pas leurs activités. Pour ces deux raisons, l'échelle utilisée ici est dite mixte, mettant en jeu les constantes

de dissociation apparentes mixte de l'indicateur. L'astérisque, habituellement utilisé pour identifier le caractère apparent et mixte des constantes de dissociation, n'est pas utilisé dans les développements suivants afin de simplifier l'écriture mais c'est bien de ces dernières dont on parle.

La concentration totale d'indicateur dans le mélange, notée L_T , se définit par la somme des concentrations de ses formes acide et basique,

$$L_T = [HL^-] + [L^{2-}] \quad (2.7)$$

Le pH d'une solution peut-être exprimé, pour chaque indicateur, selon la loi de Henderson-Hasselbalch ({Henderson:1908tn, Hasselbalch:1916ul, Henderson:1908tn}):

$$pH = pK_L + \log \left(\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]} \right) \quad (2.8)$$

Avec $pK_L = -\log_{10}(K_L)$.

Les valeurs de pK_L sont souvent reportées dans la littérature mais peuvent aussi être déterminées lors d'expériences dédiées (voir partie 3.2.2 et 3.3.2). C'est le rapport $[HL^-]/[L^{2-}]$ qui est déterminé lors de la mesure spectrophotométrique. Il s'agit donc de déterminer ce rapport de concentrations en fonction des longueurs d'ondes et des coefficients d'extinction molaires de l'indicateur. La loi reliant ces grandeurs est celle de Beer-Lambert, qui peut être écrite pour les deux longueurs d'onde du rayonnement auquel l'indicateur est soumis durant la mesure selon

$$A'_1 = \varepsilon_1^A [HL^-] + \varepsilon_1^B [L^{2-}] \quad (2.9)$$

et

$$A'_2 = \varepsilon_2^A [HL^-] + \varepsilon_2^B [L^{2-}] \quad (2.10)$$

avec A'_i l'absorbance à la longueur d'onde i (normalisée à un trajet optique de 1 cm) et ε_i^j les coefficients d'extinction molaire de la forme j (A et B pour la forme acide et basique, respectivement) à la longueur d'onde i , correspondant aux maximums d'absorption de la forme acide et basique, respectivement.

2.3.1.2 Expressions Spectrophotométriques et Déclinaisons

2.3.1.2.1 L'expression classique – pH₁

2.3.1.2.1.1 Expression de HL⁻

En utilisant (2.10), on détermine une expression de [L²⁻],

$$[L^{2-}] = \frac{A'_2 - \varepsilon_2^A [HL^-]}{\varepsilon_2^B} \quad (2.11)$$

que l'on injecte dans (2.9) afin d'obtenir une relation à une seule inconnue :

$$A'_1 = \varepsilon_1^A [HL^-] + \varepsilon_1^B \left(\frac{A'_2 - \varepsilon_2^A [HL^-]}{\varepsilon_2^B} \right) \quad (2.12)$$

Après réarrangements,

$$[HL^-] = \frac{A'_1 \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B A'_2}{\varepsilon_1^A \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B \varepsilon_2^A} \quad (2.13)$$

2.3.1.2.1.2 Expression de L²⁻

Le développement suivant est symétrique au précédent, en utilisant cette fois ci (2.9).

On obtient donc

$$[HL^-] = \frac{A'_1 - \varepsilon_1^B [L^{2-}]}{\varepsilon_1^A} \quad (2.14)$$

$$A'_2 = \varepsilon_2^A \left(\frac{A'_1 - \varepsilon_1^B [L^{2-}]}{\varepsilon_1^A} \right) + \varepsilon_2^B [L^{2-}] \quad (2.15)$$

$$[L^{2-}] = \frac{A'_2 \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A A'_1}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B} \quad (2.16)$$

Si la concentration de colorant dans la solution mesurée est parfaitement connue, ce qui n'est en général jamais le cas, la concentration de l'une ou de l'autre forme du colorant peut être calculé par différence avec (2.7) en utilisant (2.13) ou (2.16).

Après simplification, le rapport devient donc

$$\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]} = \frac{A'_2 \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A A'_1}{A'_1 \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B A'_2} \quad (2.17)$$

L'utilisation du rapport des absorbances, contrairement à l'utilisation des valeurs d'absorbance de la forme acide ou basique seule, permet de s'affranchir de la concentration de l'indicateur dans la solution de mesure.

En divisant successivement (2.17) par ε_1^A , puis par A_1' et en introduisant le rapport des absorbances

$$R = \frac{A_2'}{A_1'} \quad (2.18)$$

et les rapports de coefficients d'extinction molaire,

$$e_1 = \frac{\varepsilon_2^A}{\varepsilon_1^A} \quad e_2 = \frac{\varepsilon_2^B}{\varepsilon_1^A} \quad e_3 = \frac{\varepsilon_1^B}{\varepsilon_1^A} \quad (2.19)$$

(2.17) est exprimée dans sa forme finale, notée dorénavant DR_1 (pour Dye Ratio, en anglais).

$$\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]} = DR_1 = \frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3} \quad (2.20)$$

(2.8) peut maintenant être écrite sous sa forme « spectrophotométrique » :

$$pH_1 = pK_L + \log \left(\frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3} \right) \quad (2.21)$$

{RobertBaldo:1985dz, Byrne:1989ux}

L'indice de pH_1 et DR_1 supposant d'autres pH_i et DR_i , pH_1 , peut en effet se décliner en trois versions. Les deux premières seront décrites ci-après (pH_2 et pH_3), la troisième, pH_5 , sera introduite en toute fin de développement, utilisant un principe développé pour la mesure de l'alcalinité.

2.3.1.2.2 Une expression plus simple – pH_2

e_1 est en général relativement petit du à la faible valeur de ε_2^A , coefficient de la forme acide à la longueur de maximum d'absorption de la forme basique. Il peut par conséquent être négligé ({Lopez:2002vb, French:2002vn, Bir:2004vb, Ruffault:2008vo}). Cette approximation a été quantifiée pour les deux colorants utilisés et est plus ou moins acceptable selon le pH mesuré (voir article). Il est malgré tout important de garder à l'esprit que cette simplification

n'est pas tout à fait rigoureuse et la détermination de e_1 a fait l'objet de plusieurs publications {Yao:2001wu, Liu:2011bt}, montrant le soin à apporter à sa détermination. En considérant e_1 négligeable, $[L^{2-}]$ est uniquement décrit par A'_2 et son expression (2.16) se réduit à

$$[L^{2-}] = \frac{A'_2}{\varepsilon_2^B} \quad (2.22)$$

simplifiant à son tour (2.13)

$$[HL^-] = \frac{A'_1 \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B A'_2}{\varepsilon_1^A \varepsilon_2^B} \quad (2.23)$$

A la manière du développement précédent (sans approximation) et en introduisant R' , l'inverse de R ,

$$R' = \frac{1}{R} = \frac{A'_1}{A'_2} \quad (2.24)$$

une seconde expression de DR peut être établie,

$$DR_2 = R' e_2 - e_3 \quad (2.25)$$

menant à une seconde expression du pH spectrophotométrique :

$$pH_2 = pK_L - \log(R' \cdot e_2 - e_3) \quad (2.26)$$

Historiquement, c'est R qui est utilisé. Lorsqu'on l'on considère e_1 négligeable, une écriture avec R' allège les expressions.

2.3.1.2.3 L'utilisation de $e_4 - pH_3$

Nombreux sont les auteurs utilisant un quatrième rapport de coefficient d'extinction molaire, e_4 à la place de e_3 {Zhang:1996wr, Byrne:2008ty, Hopkins:2000ts, Okamura:2010um, Liu:2011bt}. Il correspond à la valeur de R' lorsque la forme acide est absente.

Il est défini comme :

$$e_4 = \frac{\varepsilon_1^B}{\varepsilon_2^B} = \frac{e_3}{e_2} \quad (2.27)$$

Le réel intérêt de son utilisation réside dans sa mesure. En effet, la détermination de e_3 est assez problématique. ε_1^B étant très petit devant ε_1^A (coefficient de la forme basique à la longueur

d'onde acide), il suffit que la forme acide de l'indicateur soit présente en très faible quantité pour modifier sensiblement e_3 .

La mesure de e_4 est effectuée aux deux longueurs d'ondes sur la même solution (pH~12). Cela permet de s'affranchir de la reproductibilité des volumes injectés et dans une certaine mesure de la décomposition partielle du colorant dans ce milieu (voir première expérience), ainsi que d'éventuelles dérives dans la mesure, puisque les deux mesures sont réalisées quasi-simultanément.

En introduisant (2.27) dans (2.21) et dans (2.26), pH_1 et pH_2 se déclinent respectivement en pH_{3a} et pH_{3b} avec

$$pH_{3a} = pK_L + \log \left(\frac{(R - e_1)/e_2}{1 - R \cdot e_4} \right) \quad (2.28)$$

et

$$pH_{3b} = pK_L - \log(e_2(R' - e_4)) \quad (2.29)$$

2.3.1.3 Représentation Graphique

L'utilisation des graphiques $A'_2 = f(A'_1)$ permet de représenter plus concrètement les relations entre absorbances, coefficients d'extinction molaire et concentration de l'indicateur (Figure 2.13). Ces graphiques seront grandement exploités et d'une grande aide dans la suite du travail.

Pour une concentration d'indicateur donnée, les points de mesure aux deux longueurs d'ondes (couple $\{A'_1; A'_2\}$) s'alignent tous sur la même droite et ce, peu importe le pH mesuré. A ses extrémités, les points $A(A'_{1(A)}; A'_{2(A)})$ et $B(A'_{1(B)}; A'_{2(B)})$, représentent les absorbances mesurées dans une solution où l'indicateur se présente exclusivement¹⁵ sous sa forme acide et basique. Malgré la présence de l'indicateur intégralement sous l'une de ses formes, ce dernier absorbe aussi à la longueur d'onde de l'autre forme (ϵ_2^A et ϵ_1^B non nuls). La simplification utilisée avec pH_2 ($\epsilon_2^A=0$), enlève au point A sa composante verticale le ramenant sur l'axe des abscisses.

¹⁵ Étant à plus de 8 unités de pK_{BPP} le point basique peut être isolé. Pour le point acide, HL^- et H_2L ne peuvent être isolés totalement. Le point acide n'est alors plus sur la droite mais il peut être extrapolé avec la corrélation des autres points.

Figure 2.13 La corrélation $A_2=f(A_1)$

A noter que la Figure 2.13 n'est pas à l'échelle. En réalité, le point A est quasiment confondu avec l'axe des abscisses, d'où la proposition de simplification sur e_1 . Cette dilatation d'échelle a pour seul but de souligner l'utilisation ou non de l'approximation.

Il est bien sûr possible d'expliquer la Figure 2.13 mathématiquement. En utilisant les expressions spectrophotométriques de $[HL^-]$ et $[L^{2-}]$ ((2.13) et (2.16) respectivement) dans (2.7), L_T devient

$$L_T = \frac{A'_1(\varepsilon_2^B - \varepsilon_2^A) + A'_2(\varepsilon_1^A - \varepsilon_1^B)}{\varepsilon_1^A \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B \varepsilon_2^A} \quad (2.30)$$

Le but est ici est d'établir la relation linéaire entre A'_1 et A'_2 . En isolant A'_2 , (2.30) devient,

$$A'_2 = -A'_1 \frac{\varepsilon_2^B - \varepsilon_2^A}{\varepsilon_1^A - \varepsilon_1^B} + \frac{L_T(\varepsilon_1^A \varepsilon_2^B - \varepsilon_1^B \varepsilon_2^A)}{\varepsilon_1^A - \varepsilon_1^B} \quad (2.31)$$

En introduisant les coefficients d'extinction molaire (2.19) et après réarrangements, une relation linéaire apparaît entre A'_1 et A'_2 :

$$A'_2 = A'_1 \frac{e_1 - e_2}{1 - e_3} + \frac{A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}}{1 - e_3} \quad (2.32)$$

La pente de la droite est notée S

$$S = \frac{e_1 - e_2}{1 - e_3} \quad (2.33)$$

et $O.O$ son ordonnée à l'origine

$$O.O = \frac{A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}}{1 - e_3} \quad (2.34)$$

En considérant e_1 négligeable, (2.32) se simplifie

$$A'_2 = -A'_1 \frac{e_2}{1 - e_3} + \frac{A'_{2(B)}}{1 - e_3} \quad (2.35)$$

2.3.2 La Mesure Spectrophotométrique De L'alcalinité

2.3.2.1 Principe

Le principe de la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité consiste en un mélange d'un volume v_a d'une solution réactive contenant un acide faible et un indicateur coloré (CWA) à un volume v_e d'échantillon. L'acide formique présent dans la CWA va réagir avec les bases de l'échantillon le neutralisant partiellement. Cette neutralisation induit une variation de pH (donc une variation de la teinte de la solution) mesurée par spectrophotométrie, permettant de remonter à l'alcalinité de l'échantillon. Dans la plupart des eaux continentales, les systèmes acido-basiques autres que le système des carbonates peuvent souvent être négligés ({Stumm:1996ud, Michard:2002vk}). On développera les équations spectrophotométriques dans ce sens en considérant un échantillon virtuel composé uniquement d'ions hydrogénocarbonates HCO_3^- . Durant le mélange de la CWA et de l'échantillon d'eau à analyser, ces ions réagissent avec HFO selon,



avec FO^- , l'ion formiate, base conjuguée de l'acide formique HFO ,

mais aussi avec l'indicateur selon :



Après réaction, l'alcalinité de l'échantillon s'exprime par :

$$\tau_E \cdot Alc = [Fo^-] + [L^{2-}] + [HCO_3^-]_R - [H^+] \quad (2.38)$$

avec $[HCO_3^-]_R$ les ions hydrogénocarbonates résiduels, n'ayant pas réagi avec HFO , et

$$\tau_E = \frac{v_e}{v_e + v_a} \quad (2.39)$$

le facteur de dilution de l'échantillon suite à l'ajout de CWA.

Le facteur de dilution de la CWA s'écrit,

$$\tau_A = \frac{v_a}{v_e + v_a} \quad (2.40)$$

2.3.2.2 Expressions Spectrophotométriques

Le but du développement suivant est de déterminer l'expression spectrophotométrique de chacun des termes de (2.38), c'est à dire en fonction des absorbances et des e_i . Les bases théoriques développées précédemment pour le pH sont exploitées ici pour la mesure du pH de fin de titration mais aussi pour exprimer les autres termes de l'équation, étant eux-mêmes fonction de la quantité de protons.

Le développement de la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité repose sur une mesure de pH, celui de l'échantillon après réaction avec la CWA. Ayant plusieurs équations spectrophotométriques du pH, autant d'alcalinité pourront être écrites. Le développement suivant est basé sur pH_1 donné par (2.21) et utilisé par la communauté car la plus rigoureuse.

En fin de développement, les alcalinités seront toutes regroupées sous une forme générale, accompagnée d'un tableau regroupant les différentes déclinaisons.

2.3.2.2.1 Expression de $[H^+]$

Elle est tirée de (2.21), calculant le pH après réaction:

$$(H^+) = \frac{K_L}{DR_1} = K_L \cdot DR'_1 \quad (2.41)$$

2.3.2.2.2 Expression de $[HCO_3^-]_R$

Dans un système de mesure manuel, il est assez facile de dégazer tout le CO_2 de la solution après l'addition de réactif (agitation). Il serait alors possible de négliger $[HCO_3^-]_R$. Le dégazage peut être beaucoup plus difficile à mettre en place dans un système de mesure automatisé, la cellule de mélange étant close. On peut contourner ce problème par le calcul. A pH inférieur à 4 (après addition de CWA), la concentration des ions bicarbonate $[CO_3^{2-}]$ étant négligeable, $[HCO_3^-]$ peut se réduire à

$$[HCO_3^-] \simeq \frac{CID \cdot K_1^*}{(H^+)} \quad (2.42)$$

Dans la plupart des eaux continentales, les ions HCO_3^- étant l'espèce dominante, les valeurs d'alcalinité étant très proches de celles du CID ({Michard:2002vk}), (2.42) peut être réécrite :

$$[HCO_3^-]_R \simeq \frac{Alc \cdot K_1^*}{(H^+)} \quad (2.43)$$

En utilisant (2.41), (2.43) devient

$$[HCO_3^-]_R \simeq \frac{Alc \cdot K_1^*}{K_L \cdot DR'_1} \quad (2.44)$$

Dans certains cas, le CID et l'alcalinité peuvent être significativement différents. La mesure simultanée du pH permettrait d'évaluer le rapport CID/Alc ({Michard:2002vk}).

Quoi qu'il en soit, des calculs préliminaires ont montré que pour des alcalinités allant de 1500 à 3000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, $[HCO_3^-]_R$ compte pour environ 1% dans l'alcalinité, constituant donc une part négligeable dans le calcul.

2.3.2.2.3 Expression de $[L^{2-}]$

Elle est donnée par (2.16). En introduisant les e_i , plusieurs simplifications sont possibles aboutissant à des expressions différentes. C'est pour cette raison qu'elle est conservée sous sa forme initiale. $[L^{2-}]$ peut être considérée négligeable dans (2.38) comptant moins de 1% pour des alcalinités allant de 1500 à 3000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

2.3.2.2.4 Expression de $[Fo^-]$

De loin le plus complexe et le plus délicat à développer spectrophotométriquement, ce terme est traité en dernier car sujet à de nombreuses préoccupations. Étant le reflet des ions hydrogénocarbonates neutralisés lors du mélange, déterminant donc le pH de fin de titration, il convient de le déterminer avec le plus grand soin.

Fo_T représente la quantité totale d'acide formique dans le mélange (avant réaction) et se définit par la somme de ses formes acide et basique

$$Fo_T = [HFO] + [Fo^-] \quad (2.45)$$

et par sa constante de dissociation apparente mixte :

$$HFO \leftrightarrow Fo^- + H^+ \quad K_{Fo}^* = \frac{[Fo^-](H^+)}{[HFO]} \quad (2.46)$$

En couplant (2.45) et (2.46), $[Fo^-]$ s'écrit :

$$[Fo^-] = \frac{Fo_T}{1 + \frac{(H^+)}{K_{Fo}^*}} \quad (2.47)$$

La mesure spectrophotométrique de (H^+) ne nécessite pas la connaissance exacte de la concentration de l'indicateur, dans la mesure où l'on utilise les rapports d'absorbances. Par contre, la mesure est basée sur une titration et nécessite donc la connaissance précise¹⁶ de la quantité d'acide Fo_T mise en jeu. Fo_T dépend de Fo_{CWA} (déterminé par une titration préliminaire) et du volume injecté lors d'une mesure (dilution de la CWA dans l'échantillon). C'est précisément ce dernier facteur, dont dépend aussi L_T (mais pas (H^+) spectrophotométrique), qui est au cœur des préoccupations. Une variation de volume de CWA injecté peut être représenté sur un diagramme $A_2=f(A_1)$ (Figure 2.14).

Le point M est sur la droite, indiquant une concentration d'indicateur identique à celle faite lors de la détermination des points A et B (calibration). Une augmentation de volume ($+\Delta V_{CWA}$) ou une diminution ($-\Delta V_{CWA}$) modifie à la fois Fo_T (varie sur le segment AB) et L_T (varie selon

¹⁶ Ces incertitudes restent toutes relatives (voir section 4.10.3). L'utilisation d'un acide faible au lieu d'un acide fort comme titrant, permet d'augmenter la marge d'erreur acceptable quant à la détermination de la quantité de HFO en plus de pouvoir travailler sur une gamme d'alcalinité plus grande pour une concentration d'acide donnée.

une droite passant par l'origine du repère), déplaçant M en M+ ou M- respectivement. En calculant $[Fo^-]$ avec (2.47) en utilisant (2.41) pour (H^+) , ΔFo_T sera alors l'erreur commise sur l'alcalinité.

L'idée est d'exploiter le rapport Fo_T/L_T qui est constant pour une CWA donnée et ce peu importe la dilution de cette dernière¹⁷. En d'autres termes, Fo_T et L_T varient dans les mêmes proportions. Introduire ce rapport dans le calcul de $[Fo^-]$, permet de « recalculer »¹⁸ Fo_T connaissant la valeur du rapport et celle de L_T . Cette méthode permet donc de gommer, dans une certaine proportion bien sûr, les erreurs sur les volumes de CWA ajoutés.

Cet avantage certain de la méthode est d'ailleurs l'une de ses originalités comparé aux méthodes de mesures spectrophotométriques de l'alcalinité déjà existantes ({Breland:1993eo, Podda:1994to, Sarazin:1999va}), montre son intérêt, pas tant au laboratoire où les volumes sont bien contrôlés (pipettes calibrées) mais dans le capteur, où les volumes délivrés par les micro-pompes sont susceptibles de varier durant de longs déploiements.

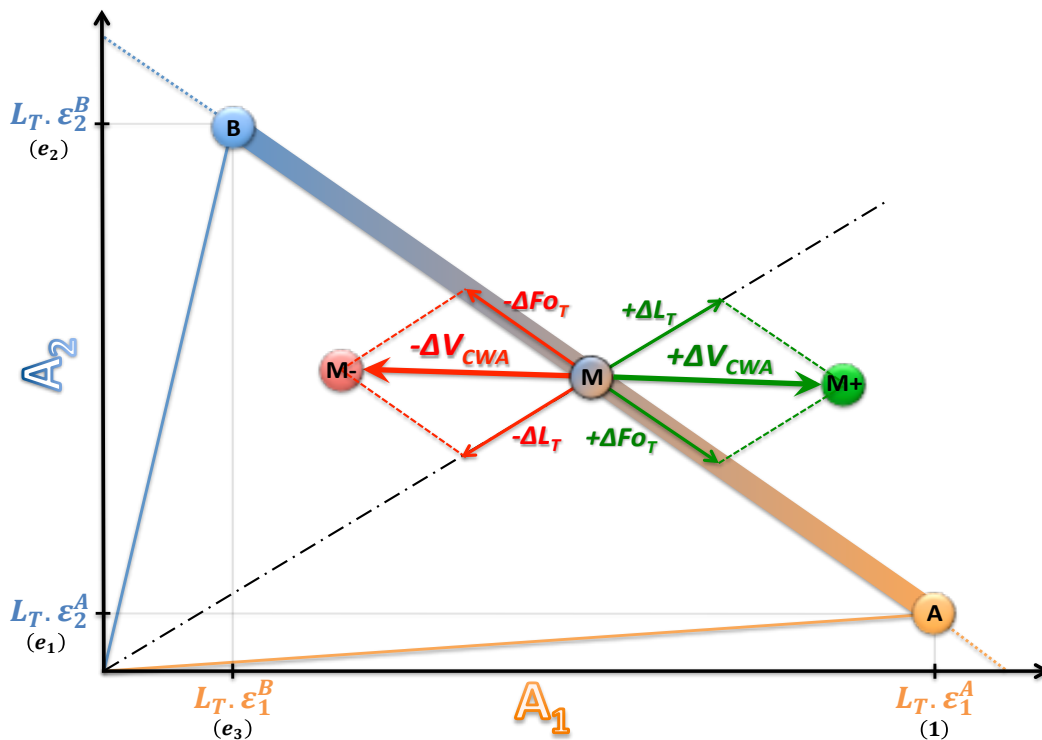


Figure 2.14 Diagramme $A_2=f(A_1)$ – Influence du volume de CWA ajouté sur la mesure

¹⁷ Si il n'y a pas de précipitation du colorant qui ferait chuter L_T . Ce problème a été rencontré lors du passage au système automatisé où les solutions d'indicateurs restaient immobiles longtemps.

¹⁸ L'utilisation des guillemets est faite car le calcul n'est pas fait en tant que tel, c'est plutôt l'effet du calcul qui est décrit.

Cette correction repose donc sur une connaissance précise de L_T (et donc du rapport FO_T/L_T car la titration déterminant FO_{CWA} est bien maîtrisée). L'indicateur n'étant pas totalement pur et sa dissolution potentiellement incomplète, sa concentration L_T n'est pas exactement connue avec les seules masses pesées lors de la préparation de la CWA. L_T , peut être, par contre, évaluée par la mesure d'une solution dans laquelle l'indicateur se présente intégralement sous sa forme basique L^{2-} .

La détermination de L_T dépend donc d'une mesure fiable. Une mauvaise reproductibilité des mesures spectrophotométriques modifierait L_T (et par suite le rapport FO_T/L_T) rendant la correction sur les volumes injectés impossible. En effet, la mesure peut, elle aussi, être corrigée en exploitant cette fois-ci les données de calibration. La fiabilité des volumes injectés (donc FO_T) s'impose dans ce cas.

De l'utilisation du rapport FO_T/L_T , ressort une forte dualité qui s'impose d'elle-même et nécessite l'établissement de deux hypothèses, distinguant, si je puis dire, deux philosophies de mesure :

- La mesure spectrophotométrique est considérée fiable (L_T fiable). Dans ce cas, les erreurs de volumes injectés peuvent être corrigées en utilisant le rapport FO_T/L_T .
- La mesure spectrophotométrique n'est pas fiable. Elle peut être corrigée mais impose un volume injecté précis (FO_T fiable).

2.3.2.2.4.1 Hypothèse 1 : Mesures Fiables, Erreurs Volumétriques Corrigées

Le but est ici d'introduire le rapport FO_T/L_T afin de corriger les éventuelles erreurs de volumes injectés.

FO_T peut s'écrire à partir de (2.47),

$$FO_T = [FO^-] \cdot \left(1 + \frac{(H^+)}{K_{Fo}} \right) \quad (2.48)$$

En couplant, (2.6) et (2.7), L_T s'écrit :

$$L_T = [L^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{(H^+)}{K_L} \right) \quad (2.49)$$

Le rapport Fo_T/L_T se décompose donc par,

$$\frac{Fo_T}{L_T} = \frac{[Fo^-]}{[L^{2-}]} \cdot \frac{\left(1 + \frac{(H^+)}{K_{Fo}}\right)}{\left(1 + \frac{(H^+)}{K_L}\right)} \quad (2.50)$$

En introduisant (2.41) pour (H^+) , (2.16) pour $[L^{2-}]$ et α_K

$$\alpha_K = \frac{K_L}{K_{Fo}} \quad (2.51)$$

dans (2.50), une expression de $[Fo^-]$ en fonction de l'indicateur est obtenue :

$$[Fo^-] = \frac{Fo_T}{L_T} \cdot \frac{(A'_2 - e_1 \cdot A'_1)}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B} \cdot \frac{1 + DR'_1}{1 + \alpha_K \cdot DR'_1} \quad (2.52)$$

L_T , n'étant pas exactement connu dans la CWA, est déterminé par une mesure dans une solution où l'indicateur est intégralement sous sa forme basique L^{2-} (pH~12). Dans ce cas extrême, (2.30) peut être réécrite comme suit :

$$L_T = [L^{2-}]_B = \frac{A'_{2(B)} \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A A'_{1(B)}}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B} \quad (2.53)$$

avec $A'_{1(B)}$ et $A'_{2(B)}$, les absorbances de l'indicateur lorsque ce dernier est totalement sous sa forme L^{2-} (à la concentration $[L^{2-}]_B$). Dans ce cas extrême et particulier, A'_1 est minimum et A'_2 maximum (point B de la Figure 2.14).

Intégrant (2.53) à (2.52), l'expression de $[Fo^-]$ prend sa forme finale :

$$[Fo^-] = \Phi_{CWA} \cdot (A'_2 - e_1 \cdot A'_1) \cdot \frac{1 + DR'_1}{1 + \alpha_K \cdot DR'_1} \quad (2.54)$$

avec Φ_{CWA} , constant pour une CWA donnée et déterminée une fois pour toute, dans une étape de calibration,

$$\Phi_{CWA} = \frac{Fo_T}{A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}} \quad (2.55)$$

Cette relation s'applique en principe directement sur la CWA. Fo_T étant mesuré par titration et $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ par une mesure spectrophotométrique d'une CWA diluée précisément.

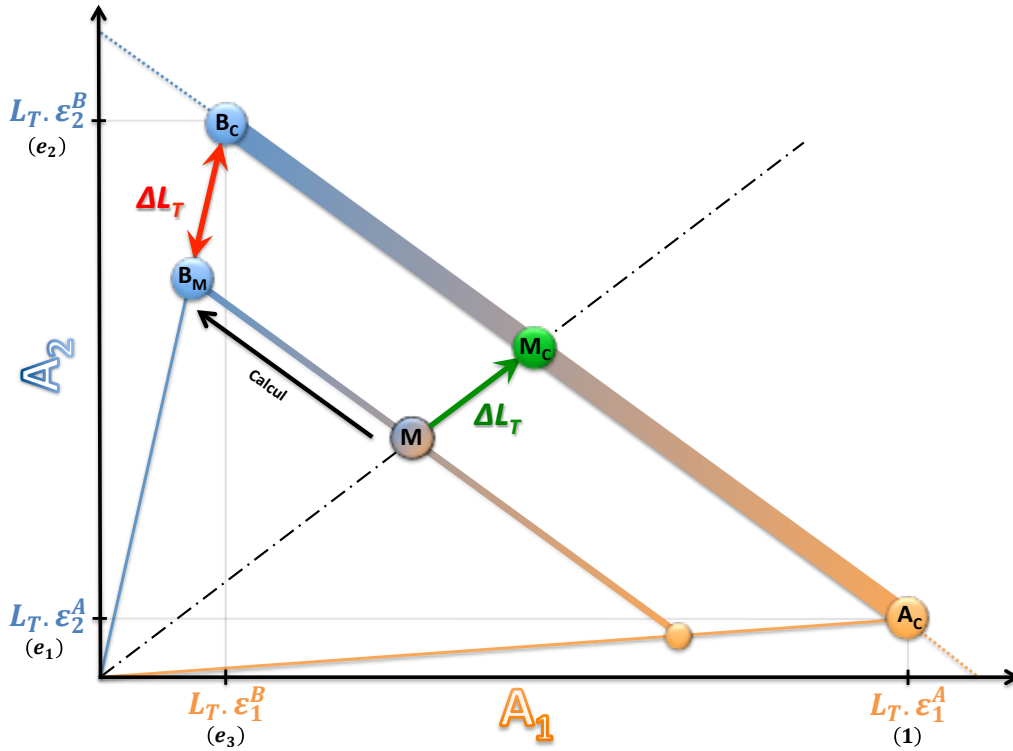
2.3.2.2.4.2 Hypothèse 2 : Volumes Injectés Fiables, Mesure Corrigée

Le terme $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ de (2.55) reflète L_T et dépend d'une mesure spectrophotométrique fiable en terme de reproductibilité. Si ce n'est pas le cas, et ça l'a été lors de l'adaptation de la méthode dans le système automatisé, il est possible de corriger ces erreurs.

Dans un monde utopique, tous les points de mesure représentés par leurs deux absorbances seraient des solutions (mathématiques) exactes de (2.32) alignant les points parfaitement sur la droite. De manière générale, un point s'écartant de la droite résulte soit d'une modification du volume ajouté faisant varier FO_T et L_T (Figure 2.14), soit d'une mesure différente de celle effectuée lors de la calibration. En d'autre termes, si une mesure de $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ était faite à l'instant et dans les strictes mêmes conditions que la mesure du point en question, elle serait différente de celle effectuée lors de la calibration.

La Figure 2.15 schématise la méthode de correction de la mesure effectuée dans le développement suivant car assez subtile et difficile à appréhender avec les seules équations ci-après. Soit les points A_C et B_C , déterminés lors d'une calibration préliminaire et M un point de mesure quelconque décalé à cause d'une mauvaise reproductibilité de la mesure (par rapport à la calibration). La correction consiste à recalculer B_M (avec les absorbances mesurées et la pente de la droite), évaluer la distance $B_M B_C$ et à enfin la reporter sur le point M , le ramenant en M_C .

Dans l'exemple de la Figure 2.15, on observe une baisse dans les absorbances mesurées, le point M étant en dessous de la droite de calibration. Cette baisse pourrait s'expliquer, par exemple, par une baisse dans l'intensité du rayonnement traversant la solution. Dans cette situation, si les volumes injectés ne sont pas bien maîtrisés, la position du point M est la résultante du décalage créé par la mesure et par les volumes injectés, rendant la situation impossible à démêler. Voilà précisément où réside la contrainte de considérer les volumes ajoutés fiables pour pouvoir corriger la mesure.


 Figure 2.15 Diagramme $A_2=f(A_1)$ – Correction de la mesure spectrophotométrique

La correction consiste à replacer virtuellement le point M sur la droite de calibration en recalculant le terme $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ (point B) pour chaque mesure avec (2.32) remaniée selon,

$$A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)} = (A'_2 - A'_1 \cdot S) \cdot (1 - e_3) \quad (2.56)$$

Le point B est à l'intersection de la droite (2.32) et celle d'équation

$$A'_2 = \frac{A'_1}{e_4} \quad (2.57)$$

En exprimant $(1 - e_3)$ de (2.56) avec e_4 et S , (2.56) devient

$$A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)} = \frac{A'_2 - A'_1 \cdot S}{1 - S \cdot e_4} \quad (2.58)$$

Introduire la nouvelle écriture de $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ donnée par (2.58) dans (2.55) permet l'écriture d'une seconde expression de Φ_{CWA} ,

$$\Phi_{CWA}^{(S)} = Fo_T \cdot \frac{1 - S \cdot e_4}{A'_2 - A'_1 \cdot S} \quad (2.59)$$

Le développement précédent a permis de recalculer $A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}$ dont la composante principale est $A'_{2(B)}$. La mesure de ce terme (ε_2^B) conditionne celle de e_2 . Ayant corrigé la première, il convient de recalculer e_2 avec « la nouvelle valeur de ε_2^B ». Cela n'est pas fait directement mais via la pente S selon :

$$e_2^{(S)} = \frac{-S}{1 - S \cdot e_4} + e_1 \quad (2.60)$$

Un quatrième DR , noté DR_S utilisant $e_2^{(S)}$ peut donc être défini. Comme $e_2^{(S)}$ est calculé avec e_4 , et dans un souci d'homogénéisation des expressions, c'est plutôt DR_{3a} tiré de (2.28), utilisant aussi les e_4 qui doit être utilisé à la place de DR'_1 . DR_{3a} se décline en DR_{Sa} lorsqu'il utilise $e_2^{(S)}$ à la place de e_2

$$DR_{Sa} = \frac{(R - e_1)/e_2^{(S)}}{1 - R \cdot e_4} \quad (2.61)$$

$e_2^{(S)}$, déterminé via la pente de la calibration (déterminée avec minimum cinq points) est a priori plus robuste comparé à son homologue e_2 calculé avec seulement deux solutions extrêmes. De plus, on verra que $e_2^{(S)}$ est entaché d'une erreur moins importante que son homologue, S étant entachée d'une erreur moins importante.

Enfin, en remplaçant dans (2.54), Φ_{CWA} par $\Phi_{CWA}^{(S)}$, DR'_1 par DR_{Sa} , une seconde expression de $[Fo^-]$ est obtenue selon,

$$[Fo^-] = Fo_T \cdot \Phi_{CWA}^{(S)} \cdot (A'_2 - e_1 \cdot A'_1) \frac{1 + DR_{Sa}}{1 + \alpha_K \cdot DR_{Sa}} \quad (2.62)$$

Il est alors possible de simplifier l'écriture de (2.62) au détriment de $\Phi_{CWA}^{(S)}$:

$$[Fo^-] = Fo_T \cdot \frac{(1 - S_i \cdot e_4)(R - e_1)}{R - S_i} \cdot \frac{1 + DR_{Sa}}{1 + \alpha_K \cdot DR_{Sa}} \quad (2.63)$$

2.3.2.3 Expressions de l'alcalinité spectrophotométrique et conclusions

Toutes les expressions spectrophotométriques des termes composant (2.38) sont maintenant établies. L'alcalinité spectrophotométrique se décline en deux versions selon que

l'on souhaite corriger les volumes ajoutés (hypothèse 1) ou corriger la mesure (hypothèse 2). A cela s'ajoutent les différentes manières de calculer (H^+) . Pour cette raison, l'équation finale est écrite sous la forme générique suivante à laquelle le Tableau 2.1 est associé.

$$Alc_i = \frac{\left((Fo_T \cdot \Omega_i \cdot \Psi_i) + [L^{2-}]_i - (H^+)_i \right) \cdot Y_{Ri}}{\tau_E} \quad (2.64)$$

Ayant convenu que la mise au point de la méthode était indépendante de la réalisation pratique du système automatisé, le choix s'est porté sur l'hypothèse 1. Les mesures étant réalisées sur un spectrophotomètre de laboratoire performant (voir section 3.1), la reproductibilité de ces dernières étant a priori plus fiable que celle des volumes ajoutés à la main, malgré des pipettes automatiques calibrées avec soin. Lors de la mise au point de laboratoire, les alcalinités seront par conséquent calculées avec Alc_1 ou Alc_2 (et leurs homologues contenant e_4 , Alc_{3a} et Alc_{3b} , respectivement).

Lors de l'intégration et l'adaptation de la méthode dans le système automatisé (Chapitres 3 et 4), la fiabilité de la mesure spectrophotométrique et celle des volumes injectés n'est plus aussi sûre. Trancher entre la fiabilité de l'un ou de l'autre est beaucoup plus difficile qu'au laboratoire. Des dérives dans le signal empêcheraient d'utiliser l'hypothèse 1 et on serait contraint de considérer le système d'injection plus fiable que le système de mesure et utilisant Alc_{Sa} ou Alc_{Sb} (selon que l'on néglige ou pas e_1). Quoiqu'il en soit, les alcalinités seront en général calculées en considérant tour à tour les deux hypothèses.

	DR_i	$(H^+)_i$	$[Fo^-]_i = Fo_T \cdot \Omega_i \cdot \Psi_i$				$[L^{2-}]_i$	Υ_{R_i}
			Ω_i	Ψ_i	S_i	$e_2^{(S_i)}$		
Alc_1	$\frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3}$	$K_L \cdot DR'_1$	$\frac{(A'_2 - e_1 \cdot A'_1)}{A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}}$	$\frac{1 + DR'_1}{1 + \alpha_K \cdot DR'_1}$			$\frac{A'_2 \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A A'_1}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B}$	$\frac{K_1^*}{1 + (H^+)_i}$
Alc_2	$R' \cdot e_2 - e_3$	$K_L \cdot DR_2$	$\frac{A'_2}{A'_{2(B)}}$	$\frac{1 + DR_2}{1 + \alpha_K \cdot DR_2}$			$\frac{A'_2 \varepsilon_1^A}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B}$	
Alc_{3a}	$\frac{(R - e_1)/e_2}{1 - R \cdot e_4}$	$K_L \cdot DR'_{3a}$	Ω_1	$\frac{1 + DR'_{3a}}{1 + \alpha_K \cdot DR'_{3a}}$			$[L^{2-}]_1$	
Alc_{3b}	$e_2(R' - e_4)$	$K_L \cdot DR_{3b}$	Ω_2	$\frac{1 + DR_{3b}}{1 + \alpha_K \cdot DR_{3b}}$			$[L^{2-}]_2$	
Alc_{5a}	$\frac{(R - e_1)/e_2^{(S)}}{1 - R \cdot e_4}$	$K_L \cdot DR'_{5a}$	$\frac{(1 - S_a \cdot e_4)(R - e_1)}{R - S_a}$	$\frac{1 + DR'_{5a}}{1 + \alpha_K \cdot DR'_{5a}}$	$\frac{e_1 - e_2}{1 - e_3}$	$\frac{-S_a}{1 - S_a \cdot e_4} + e_1$	$[L^{2-}]_1$	
Alc_{5b}	$e_2^{(S)}(R' - e_4)$	$K_L \cdot DR_{5b}$	$\frac{1 - S_b \cdot e_4}{1 - R' \cdot S_b}$	$\frac{1 + DR_{5b}}{1 + \alpha_K \cdot DR_{5b}}$	$\frac{-e_2}{1 - e_3}$	$\frac{-S_b}{1 - S_b \cdot e_4}$	$[L^{2-}]_2$	

Tableau 2.1 Équations spectrophotométriques de l'alcalinité - Composantes

2.3.2.4 Alcalinités et Absorbances, une seconde relation empirique

Aussi bien par un calcul théorique à partir du pH qu'à partir de A_{591} avec l'expression spectrophotométrique de l'alcalinité (mode de calcul en Annexe 7), il est constaté qu'il existe une relation liant A'_{591} à Alc. Cette relation, qui justifie à posteriori la méthode développée par {Podda:1994to}, peut être lissée par l'équation suivante :

$$Alc = \alpha \cdot \ln(A'_{591}) + \beta \quad (2.65)$$

avec α et β deux constantes.

Bien que le coefficient de corrélation soit excellent, la relation entraîne de légères erreurs par rapport à l'utilisation de la relation (2.64) (Figure 2.16 et Annexe 7). Cette relation est une courbe d'étalonnage et sera utilisée par la suite à des fins de vérifications et de contrôles.

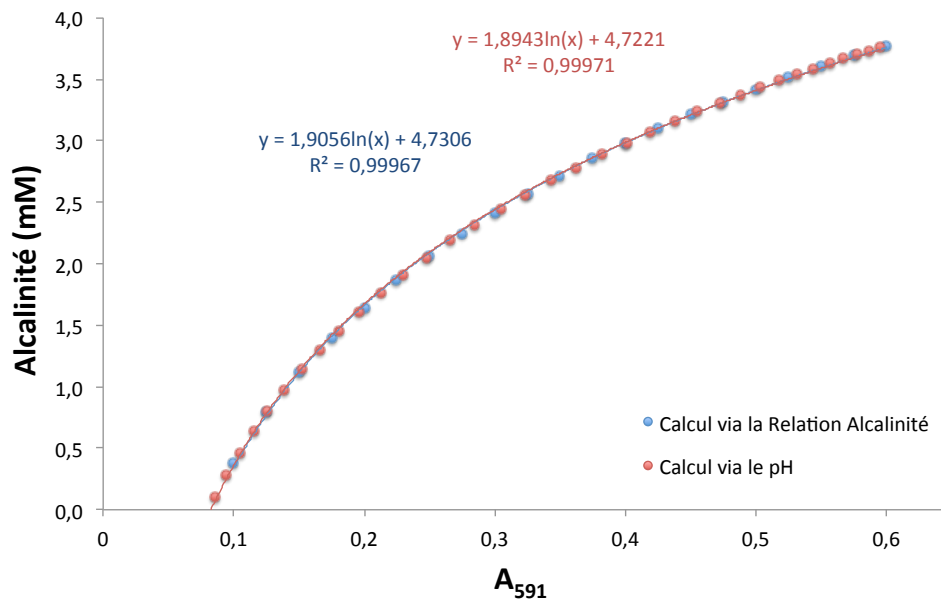


Figure 2.16 La corrélation $Alc = a \cdot \ln(A_{591}) + b$

2.4 ANALYSE DE SENSIBILITE ET D'INCERTITUDE

2.4.1 Contexte Et Outil

Cette partie s'attache à la modélisation des équations du pH et de l'alcalinité. Cette étude a pour but de déterminer, quantifier et analyser comment réagissent les sorties des modèles à des

perturbations sur leurs variables d'entrée. Le but est de repérer les variables les plus influentes et ainsi savoir où concentrer les efforts dans leur détermination. La sensibilité d'un modèle à ses variables d'entrée résulte de la combinaison de deux facteurs que sont leur valeur « absolue » et leur incertitude.

Les modèles mathématiques peuvent être très complexes. Cette complexité se traduit généralement par une multiplication des variables d'entrée mais aussi par une dépendance de ces variables à la variabilité du système. L'utilisation d'outils de calculs classiques comme les tableurs implique plusieurs limitations. Tout d'abord, on ne peut changer qu'une seule valeur de cellule à la fois. Explorer une gamme entière de résultats en fonction de la valeur des variables le composant est par conséquent presque impossible ou nécessiterait un temps extrêmement long. De plus, ce type d'analyse aboutit toujours à une évaluation de valeurs discrètes qui n'indique pas la probabilité de réalisation de n'importe quel résultat particulier. En d'autres termes, ces évaluations peuvent dire ce qui est possible mais ne disent pas ce qui est probable.

De part ces limitations, l'étude a été réalisée à l'aide d'un outil additionnel au tableur classique, le logiciel Crystal Ball® (CB). Ce logiciel, édité par la société Oracle®, étend la capacité de prédiction d'un modèle créé avec un tableur classique. Il permet de décrire une gamme de valeurs possibles pour chaque variable incertaine et observer leur impact sur le résultat final. Basé sur le processus de simulation de Monte Carlo (MC), il permet de prédire toutes les éventualités de résultats possibles pour une situation donnée et la probabilité de réalisation de chacun d'entre eux () .

Cette méthode, qui fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monaco et Monte-Carlo, a été inventée en 1947 par Nicholas Metropolis, et publiée pour la première fois en 1949 dans un article co-écrit avec Stanislas Ulam [Metropolis:1949t]. La plupart des problèmes réels impliquant des éléments d'incertitudes sont trop complexes pour être résolus analytiquement. Il y a simplement trop de combinaisons de valeurs d'entrée pour calculer chaque résultat possible. La méthode de MC est efficace dans ce genre de situation. Elle consiste à affecter aux variables choisies une distribution de probabilités (leur incertitude). Pour chacune de ces variables, un

grand nombre de tirages aléatoires est effectué dans les distributions de probabilité déterminées précédemment, afin de calculer la probabilité d'occurrence de chacun des résultats.

2.4.2 Approche Du Problème Et Ambitions De L'étude

Afin de construire un modèle le plus réaliste possible, il est important de caractériser chaque variable intervenant dans les calculs du pH et de l'Alc en terme de variabilité et de dépendance, autant sur la valeur en elle même que sur son incertitude.

Autant pour le pH et que pour l'Alc, le problème se présente de la même manière :

- Le développement des équations a abouti à plusieurs expressions, chacune ayant son intérêt.
- Les variables d'entrée sont toutes entachées d'incertitudes plus ou moins connues.
- Les valeurs et les incertitudes de ces variables peuvent être dépendantes du système.
- L'influence des variables d'entrée (sur le résultat) n'est à priori pas la même en fonction de la configuration du système et des équations utilisées.

Les Tableau 2.2 et Tableau 2.3 regroupent, respectivement pour le modèle pH et le modèle alcalinité, les caractéristiques des variables impliquées :

Valeur			Incertitude	
	<i>Caractéristique</i>	<i>Dépendance</i>	<i>Caractéristique</i>	<i>Dépendance</i>
e_i	Fixe*	-	Fixe	-
R et R'	Variable	A_{434} et A_{572} (teinte)	Variable	R et R'
pK_{CR}	Variable	Température Force Ionique	Fixe	-

Tableau 2.2 Modèle pH - Caractéristiques des variables

Valeur			Incertitude	
	<i>Caractéristique</i>	<i>Dépendance</i>	<i>Caractéristique</i>	<i>Dépendance</i>
e_i	Fixe*	-	Fixe	-
S_{BPB}	Fixe**	-	Fixe	-
A_{591}	Variable	teinte	Variable	A_{591}
B_{591}	Fixe	-	Fixe	-
R et R'	Variable	A_1 et A_2 (teinte)	Variable	R et R'
pK_{BPB}	Variable	Température Force Ionique	Fixe	-
pK_{HFo}	Variable	Température Force Ionique	Fixe	-
Fo_T	Fixe	-	Fixe	-

Tableau 2.3 Modèle Alcalinité - Caractéristiques des variables

* De légères variations en température existent mais ne sont pas considérées ici.

** Calculé via les e_i (pas de considération en température)

La variabilité (configuration) du système est définie dans le modèle par trois paramètres que sont la teinte de la solution mesurée (donc le pH ou l'alcalinité « vraie »), la température et la force ionique. La première influe sur les rapports d'absorbance, les deux autres sur les pKa. Les rapports d'absorbance sont tirés des expériences de calibration. Les valeurs prises par cette variable sont donc connues. Afin d'observer la réponse du modèle à une variation en température ou en force ionique, on affectera aux pKa, en plus de leur incertitude, une certaine variabilité. Étant limité en puissance de modélisation, les simulations seront effectuées pour trois valeurs discrètes : une initiale, utilisée dans les expériences de calibration et les deux autres, encadrant cette valeur. En croisant ces valeurs avec celles des rapports d'absorbance, la sensibilité du modèle sera connue, non pas seulement dans une « configuration » du système bien particulière mais bien pour l'ensemble des éventualités.

L'étude à deux objectifs. Tout d'abord, déterminer l'étendue de la propagation des incertitudes des variables d'entrée sur l'incertitude globale de la valeur de sortie et ce pour les

différentes équations et les différentes conditions du système. Ensuite, étudier la sensibilité du modèle aux différentes variables d'entrée. Afin d'illustrer le concept de sensibilité d'un modèle, la Figure 2.17 schématise comment l'incertitude d'une variable peut impacter différemment un résultat selon la sensibilité du modèle. Dans le premier, le résultat n'est que peu affecté par l'entrée, entachée d'une grande incertitude. Dans le second au contraire, le résultat est fortement influencé par la petite incertitude de la variable d'entrée. La distance entre la variable d'entrée et le « point d'influence » représente la sensibilité du modèle. Plus la distance est grande, moins le modèle est sensible. Il y a deux moyens de chiffrer cette sensibilité : par un coefficient de corrélation, mesure du « comment le résultat varie avec chaque entrée » ou à travers un pourcentage de contribution de chaque variable à la variance du résultat.

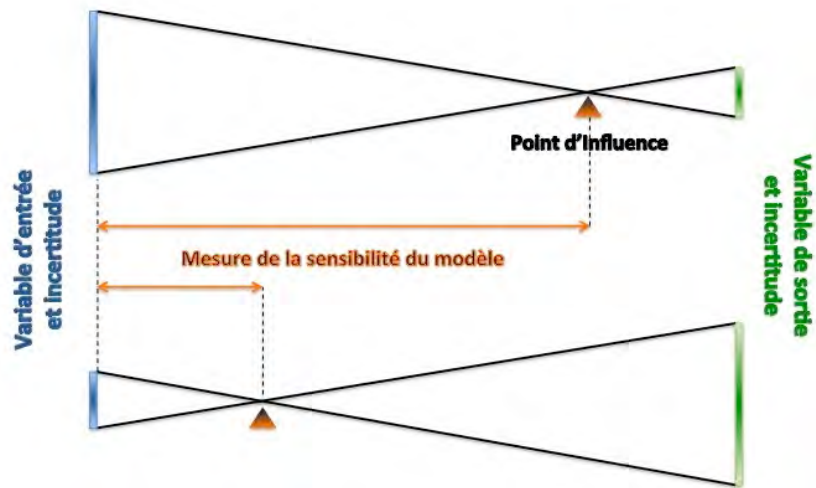


Figure 2.17 Sensibilité du modèle et propagation d'incertitude (modifié de {DescisioneeringInc:2004ul})

2.4.3 Les Variables D'entrée Du Modèle

Dans CB, une entrée dans le modèle est définie en attribuant à une variable d'entrée une distribution de probabilité décrivant son incertitude. La question sous-jacente est, bien sûr quel type de distribution utiliser parmi la multitude existante (loi normale, lognormale, constante, exponentielle...).

Les valeurs et les incertitudes des variables introduites dans le modèle sont tirées de données d'expériences. L'incertitude calculée est la somme d'une accumulation de petits aléas non-maitrisables et indépendants comme, entres autres, la préparation du colorant, l'erreur d'échantillonnage, l'erreur dans la stabilité de l'appareil de mesure. D'après le théorème central

limite, pour une population de 30 individus minimum et si tous ces effets sont indépendants, leur somme tend vers une variable aléatoire gaussienne (loi normale). On affectera donc ce type de loi aux incertitudes des variables. La donnée de la moyenne et de l'écart type permet de déterminer un intervalle dans lequel on trouve une majorité de la population (Figure 2.18). En effet, si la moyenne est μ et l'écart type est σ , 95 % de la population est dans l'intervalle $[\mu - 1.96\sigma ; \mu + 1.96\sigma]$ et on trouve 68,2 % de la population dans l'intervalle $[\mu - \sigma ; \mu + \sigma]$.

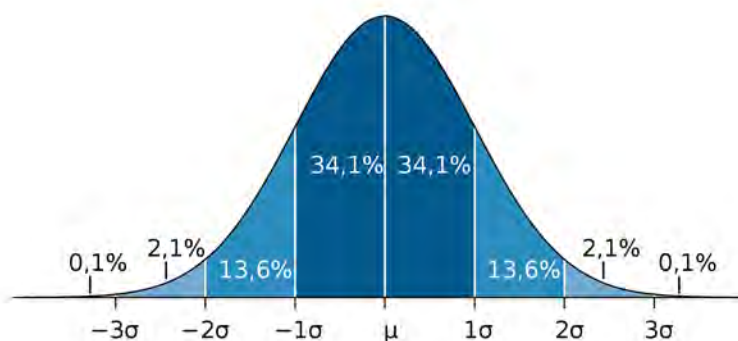


Figure 2.18 Répartition d'une population selon la loi normale

2.4.3.1 Les Rapports de Coefficients d'Extinction Molaire

	e_1	e_2	$e_2^{(S)}$	e_3	e_4
Moyenne	0,0028	2,5778	2,5879	0,0694	0,0269
Ecart Type	0,0001	0,0299	0,0061	0,0008	0,0005

Tableau 2.4 Coefficients d'extinction molaire du CR utilisés.

	e_1	e_2	$e_2^{(S)}$	e_3	e_4	S_{BPB}
Moyenne	0,0230	2,7548	2,7839	0,0511	0,0185	-2,9353
Ecart Type	0,0014	0,0178	0,0236	0,0019	0,0007	0,0241

Tableau 2.5 Coefficients d'extinction molaire du BPB utilisés.

2.4.3.2 Les Rapports d'Absorbances

Les rapports d'absorbances (et leur incertitude) sont, comme il a été dit, dépendants de la couleur de la solution mesurée donc du pH ou de l'alcalinité « vraie » (différent de la valeur calculée). Comme les calibrations ont été effectuées sur une gamme de pH et d'alcalinité, on

dispose de plusieurs valeurs de ce rapport, reflétant ainsi la variabilité du système selon un de ces paramètres.

Les données de calibration obtenues sur les solutions intermédiaires de pH et d'alcalinité croissantes introduites dans le modèle sont regroupées dans le Tableau 2.6 pour le pH et dans le Tableau 2.7 pour l'alcalinité.

pH	7	8,2	9,2
R0			
Moyenne	0,2281	3,9163	13,5180
Ecart Type	0,0009	0,0097	0,1821
R'0			
Moyenne	4,3828	0,2552	0,0739
Ecart Type	0,0173	0,0007	0,0011

Tableau 2.6 Rapports d'absorbance mesurés dans les solutions intermédiaires

Neutralisation HFO	24%	49%	73%	97%
R				
Moyenne	0,6737	1,3764	3,0001	10,0232
Ecart Type	0,0056	0,0086	0,0413	0,3874
R'				
Moyenne	1,4845	0,7266	0,3334	0,0999
Ecart Type	0,0125	0,0045	0,0046	0,0039

Tableau 2.7 Rapports d'absorbance mesurés dans les solutions intermédiaires

Les incertitudes dépendent de la valeur du rapport. En général, plus la valeur du rapport est grande, plus l'écart type l'est.

2.4.3.3 Les Constantes de Dissociation

Commençons par leur incertitude : contrairement aux variables précédentes, il n'y a pas assez de données disponibles pour effectuer des statistiques et ainsi produire une moyenne et un écart type robustes à introduire dans le modèle. L'incertitude sur les pKa est par conséquent fixée arbitrairement à 0,01 unité pH selon une loi normale et considérée indépendante des

caractéristiques du système. Cette précision raisonnable à atteindre lors d'expériences dédiées ne peut être qu'améliorée. On appliquera cette incertitude à tous les pKa.

2.4.3.3.1.1 *pH*

Pour ce qui est de la valeur de pK_{CR} , plusieurs sont reportées dans la littérature sous forme de valeurs discrètes ou de lois en température et/ou en force ionique. D'autres valeurs ont aussi été obtenues lors de calibrations (Chapitre 3). Du fait de l'existence de ses différentes sources mais aussi, et surtout du fait de sa dépendance vis à vis de la température et de la force ionique, la valeur du pK_{CR} est susceptible de se situer dans une gamme relativement étendue. On associera donc à sa valeur de base (2,262, $I=0.01M$, $T=23^{\circ}C$; {French:2002vn}) une variation de $\pm 0,3$ unité pH. Cette amplitude permet de couvrir une grande partie des conditions rencontrées dans le milieu naturel ($5^{\circ}C$ à $35^{\circ}C$ en température et $1.10^{-4} M$ à $1.10^{-2} M$ en force ionique).

2.4.3.3.1.2 *Alcalinité*

Dans le calcul de l'alcalinité, deux pKa interviennent : celui de l'indicateur et celui de l'acide formique, ce dernier apparaissant dans les équations sous la forme du rapport K_{BPP}/K_{HFo} . Les deux variables d'entrée seront donc ce rapport et pK_{BPP} .

A partir de la valeur de base de pK_{BPP} , colorée dans le Tableau 2.8, on génère deux autres valeurs de pK_{BPP} à $\pm 0,3$ unité pH. Pour pK_{Fo} , deux valeurs suffisent à représenter la gamme possible. Le rapport K_{BPP}/K_{HFo} pourra donc être calculé pour les différentes « configuration » du système.

		pK_{HFo}	
		3,56	3,53
pK_{BPP}	3,85	0,51	0,49
	3,88	0,48	0,45
	3,91	0,45	0,42

Tableau 2.8 Valeurs de K_{BPP}/K_{HFo} en fonction de pK_{BPP} et pK_{HFo}

2.4.3.4 Autres Variables

$F_{OT} : 4133 \pm 5 \mu M$

$B_{591} : 0,3304 \pm 0,0016$

$A_{591} :$

Neutralisation HFO	24%	49%	73%	97%
Moyenne	0,0662	0,1125	0,1832	0,2792
Ecart Type	0,0005	0,0004	0,0004	0,0008

Tableau 2.9 Valeurs de A_{591} correspondant à différents stades de neutralisation de HFO

2.4.4 Résultats

2.4.4.1 Analyse d'Incertitude

Les cellules permettant de calculer le pH et l'alcalinité sont identifiées en tant que sortie ou résultat du modèle. Ce sont ces valeurs qui vont être analysées en fonction des valeurs des variables d'entrée décrites précédemment.

CB implémente des simulations de MC en trois étapes qu'il répète un certain nombre de fois spécifié par l'utilisateur (ici, 500 000).

Une simulation consiste à :

- Générer une liste de valeurs aléatoires pour chaque variable d'entrée.
- Recalculer la feuille de calcul avec ces nouvelles valeurs
- Stocker et présenter les données sous forme d'une distribution de probabilités.

En guise d'illustration, la Figure 2.19 présente la distribution en probabilité d'un résultat ($pH(1)$; Tampon 9,2 ; $pK_{CR}=2,262$).

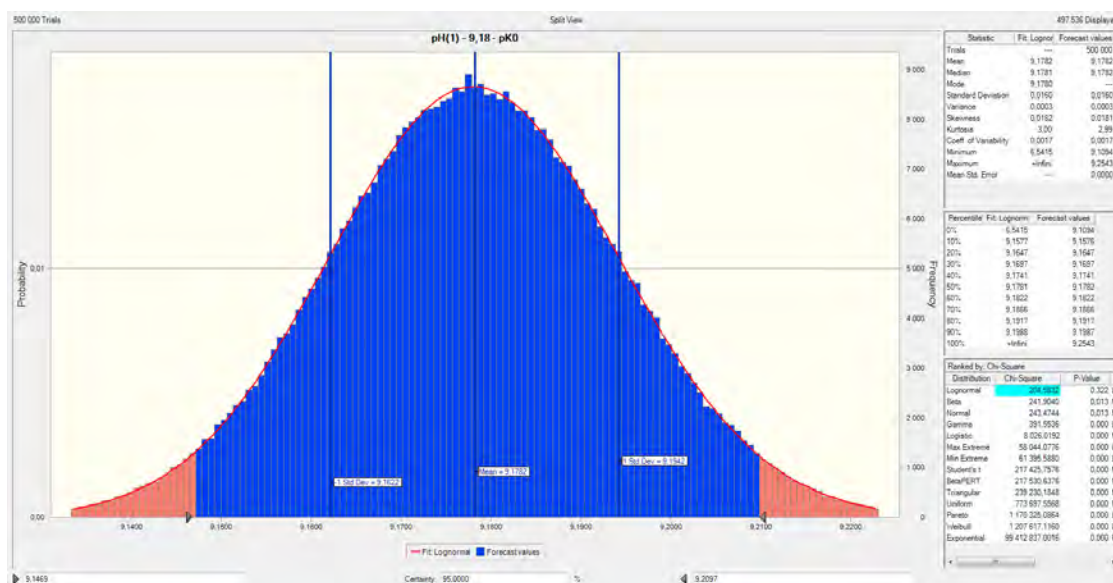


Figure 2.19 Résultat d'une simulation (pH) sous forme de distribution de probabilités

Cette visualisation graphique du résultat est accompagnée de statistiques. De nombreux paramètres sont accessibles. On se focalisera sur la moyenne et l'écart type. CB calcule ces statistiques en faisant des régressions (pas forcément linéaires) sur l'ensemble des résultats obtenus et ainsi leur attribue une distribution de probabilité. CB détermine automatiquement les paramètres de distribution qui décrivent le mieux les données. La qualité de la régression est testée via le test du Khi-Deux (χ^2). Les distributions obtenues suivent en général une distribution lognormale.

De manière générale, les incertitudes modélisées ne sont pas sensibles aux valeurs prises par les pKa. Les incertitudes sur le pH ont tendance à augmenter (+0,005 unité pH) avec le pH de la solution mesurée, répercutant les incertitudes croissantes des rapports d'absorbance (Tableau 2.10). On peut aussi ajouter que c'est pH(S) qui propage le moins les erreurs. L'équation met en jeu $e_2^{(S)}$, beaucoup mieux défini que e_2 (Tableau 2.5).

pH	7	8,2	9,2
pH(1)	0,0114	0,0116	0,0160
pH(2)	0,0114	0,0116	0,0166
pH(3)	0,0113	0,0113	0,0158
pH(4)	0,0102	0,0102	0,0150

Tableau 2.10 Incertitudes modélisées sur le pH en fonction de l'équation et du pH mesuré

Pour l'alcalinité, la propagation des erreurs est identique pour les différentes équations (à 1 μM près). Les incertitudes calculées avec Alc(1) et Alc(S) diminuent ($-6 \mu\text{M}$) avec le pourcentage de neutralisation de HFO. Elles augmentent par contre très légèrement avec Alc(2) et Alc(3). (Tableau 2.11).

Neutralisation HFO	24%	49%	73%	97%
Alc(1)	34	32	30	28
Alc(2)	33	33	33	35
Alc(3)	33	33	33	35
Alc(S)	34	34	33	29

Tableau 2.11 Incertitudes modélisées sur l'alcalinité en fonction de l'équation et du taux de neutralisation de HFO.

On retiendra une incertitude globale sur le pH de $0,013 \pm 0,002$ et de $32 \pm 2 \mu\text{M}$ sur l'alcalinité.

2.4.4.2 Analyse de Sensibilité

La sensibilité du modèle aux différentes variables est représentée dans CB par des coefficients de corrélation entre ces variables d'entrée et les résultats. Si une variable et un résultat ont un fort coefficient de corrélation, cela signifie que la variable a un impact significatif sur le résultat. Pour cela, CB classe toutes les valeurs obtenues (entrées et résultats) par ordre croissant en leur attribuant un rang. CB utilise ensuite ce rang pour définir les couples de valeurs à mettre en parallèle. Le coefficient de corrélation C_c est obtenu par l'équation suivante :

$$C_c = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (2.66)$$

où x et y représentent les deux variables à corréler.

Cette méthode a comme principal avantage de pouvoir corréler des variables ayant des probabilités de distribution différentes. Le coefficient de corrélation est un chiffre compris entre -1 et 1. Plus le coefficient tend vers une de ces valeurs, plus la relation entre les deux

variables est forte. Une valeur positive (négative) indique que l'augmentation de la variable induit une augmentation (baisse) du résultat. Un coefficient nul traduit l'absence de corrélation. Les relations entre les entrées et les résultats sont désormais quantifiées.

Il est aussi possible d'exprimer la sensibilité du modèle, non pas en terme de coefficients de corrélation mais en terme de contribution (de chaque variable) à la variance (du résultat), exprimée en pourcentage. Cela a un intérêt surtout pratique car cette grandeur est plus facile à se représenter. À noter que le processus de calcul utilisé n'est pas une décomposition de la variance à proprement parler; CB calcule ces pourcentages en normalisant la somme des carrés des coefficients de corrélation à 100%.

Il est à souligner qu'à la manière des incertitudes, la sensibilité du modèle est quasi-inexistante vis-à-vis des valeurs prises par les pK_a . Par contre, sa dépendance vis-à-vis de la couleur de la solution est avérée. De plus, les équations ne réagissent pas de la même manière pour une même variable d'entrée.

2.4.4.2.1 pH

Voyons tout d'abord les résultats pour le pH dans la Figure 2.20. À quelques pourcents près, pH(1), pH(2) et pH(3) présente la même sensibilité, les résultats sont donc regroupés. Les taux de contribution annoncés dans la discussion suivante sont un peu moyennés. Les valeurs exactes ainsi que les coefficients de corrélation associés sont reportées dans l'Annexe 8.

Dans les solutions plutôt acides (comparé au pK_{CR}), deux variables expliquent à elles seules la quasi-totalité de la variance du pH calculé. Avec pH(1,2,3) c'est pK_{CR} (75%) et e_2 (25%) qui se partagent la variance. Avec pH(S), pK_{CR} explique à lui seul 95% de la variance. Dans cette équation, c'est $e_2^{(S)}$, entaché d'une incertitude cinq fois moins grande, qui intervient à la place de e_2 . Dans les solutions plutôt basiques, la situation est plus équilibrée avec la contribution du rapport des absorbances. Avec pH(1,2,3), il contribue à 40% et réduit celle du pK_{CR} au même niveau tandis que la contribution de e_2 reste constante (20%). Avec pH(S), $e_2^{(S)}$ ne jouant que très peu, les deux autres variables expliquent entièrement et à part égale la variance du résultat.

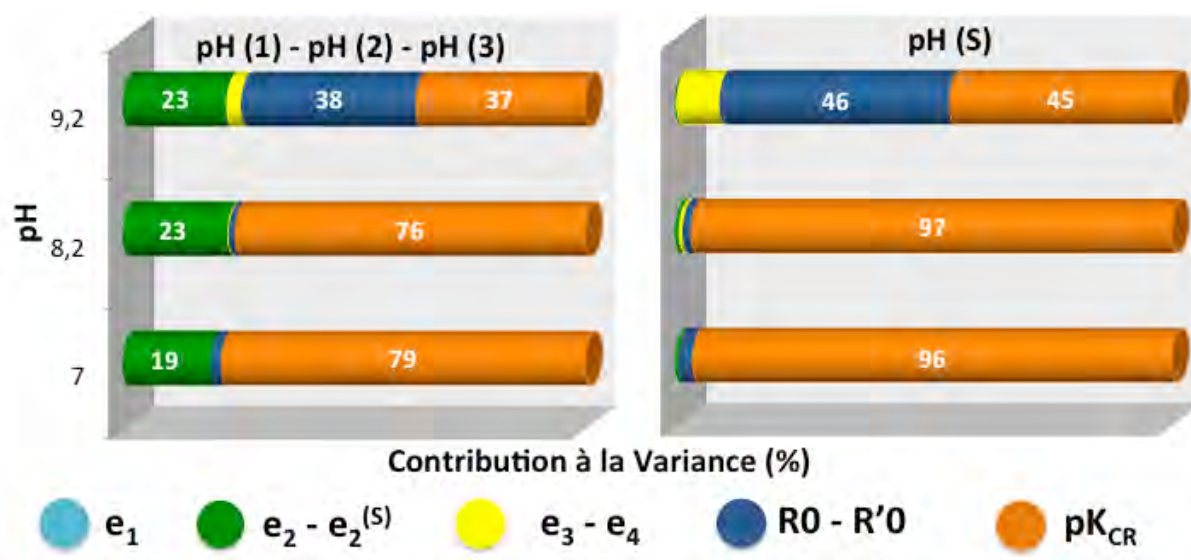


Figure 2.20 Contribution à la variance des variables d'entrée sur le pH calculé.

2.4.4.2.2 Alcalinité

La Figure 2.21 présente les résultats pour l'alcalinité (données en Annexe 9). Seuls Alc(2) et Alc(3) présentent la même sensibilité. Dans les taux de neutralisation faibles (i.e. dans les pH acides par rapport à pK_{BPB}), la variable la plus influente est le rapport K_{BPB}/K_{HF_0} (environ 60%). Viennent ensuite deux autres variables. Pour toutes les équations, pK_{BPB} intervient à hauteur de 15%. Le reliquat de variance (environ 20%) est expliqué par les rapports d'absorbance dans pH(1) et pH(S), par A_{591} dans Alc(2,3). Dans les forts taux de neutralisation, la contribution de pK_{BPB} devient nulle alors que celle de A_{591} reste au même niveau. La contribution du rapport K_{BPB}/K_{HF_0} est limitée à 10% par la contribution majoritaire du rapport d'absorbance. Elle est de 80% avec Alc(1) et Alc(S). Avec Alc(2,3), c'est B_{591} qui explique la moitié de la variance, reléguant le rapport d'absorbance à 20%.

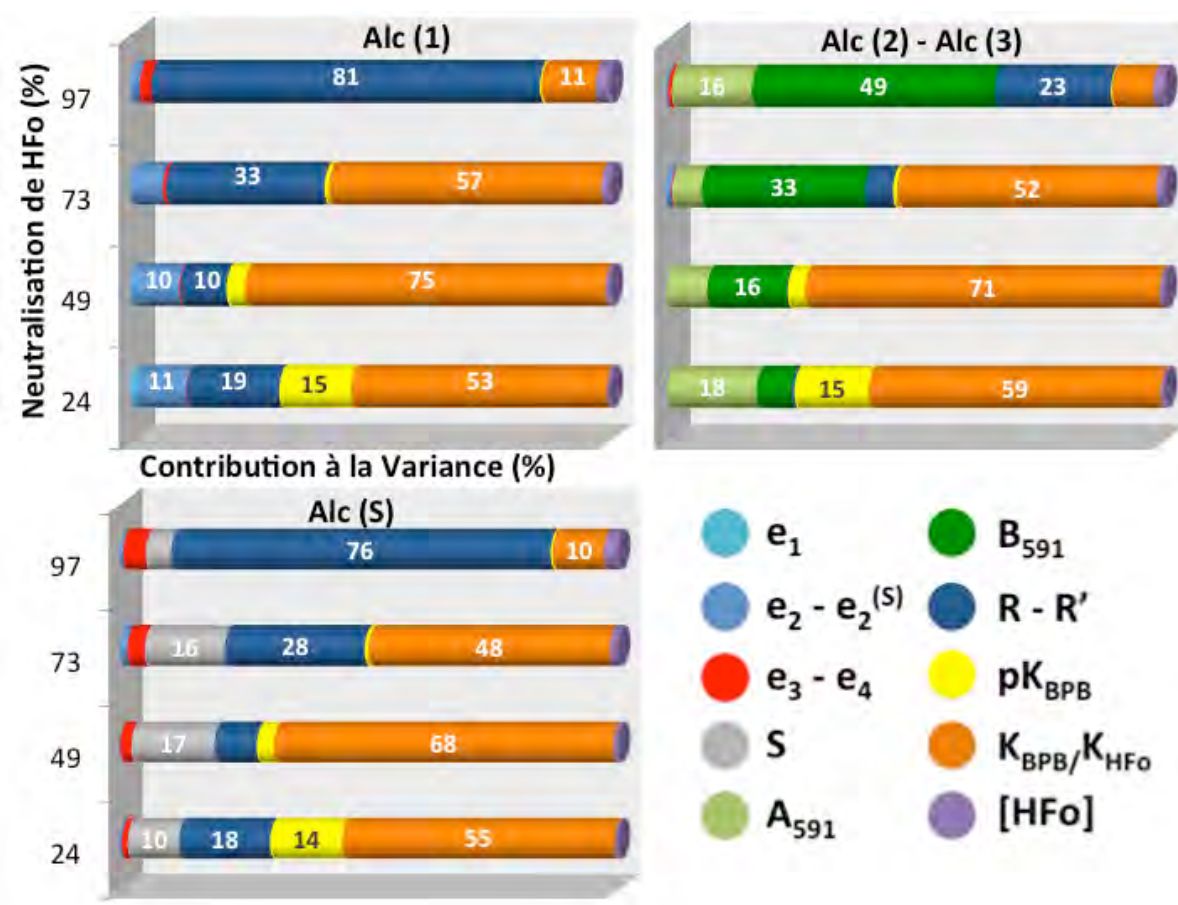


Figure 2.21 Contribution à la variance des variables d'entrée sur l'alcalinité calculée.

2.4.5 Conclusions

La modélisation a permis de décrire un système reliant une mesure d'absorbance à une valeur de pH ou d'alcalinité en terme d'incertitude et de sensibilité. Les incertitudes sur le pH de $\pm 0,013$ et de $\pm 32 \mu\text{M}$ sur l'alcalinité, ont été calculées avec des incertitudes sur les variables d'entrée assez pessimistes notamment celles attribuées aux pK_a (0,01 unité pH). Aussi, il est important de signaler que ces incertitudes sont purement « mathématiques ». Dans la pratique, on est proche voir en dessous du millièème d'unité pH et à $3 \mu\text{M}$ pour l'alcalinité.

La modélisation a permis de connaître l'influence de chaque variable et ce, en fonction des équations. Pour conclure de manière binaire, on peut dire que pour les faibles pH et taux de neutralisation de HFo (alcalinité), les variables les plus influentes sont les constantes thermodynamiques. Pour les plus élevés, c'est la mesure (rapport des absorbances, B_{591}) qui est prépondérante mais sans rendre négligeables les constantes thermodynamiques.

La variabilité en température et force ionique des pK_a est critique pour le calcul du pH et de l'alcalinité. Une variation de +0,01 unité sur pK_{aCR} entraîne la même variation sur le pH (somme de deux logarithmes). Pour l'alcalinité, la même variation de pK_{BPP} entraîne une diminution du rapport K_{BPP}/K_{HFO} de la même amplitude et se répercute sur l'alcalinité par une augmentation de 40 à 10 μM (pour les faibles et forts taux de neutralisation, respectivement).

Le modèle peut être amélioré et ce de plusieurs manières :

Tout d'abord, plus les incertitudes introduites seront robustes, plus le modèle sera de qualité; cela nécessite un nombre important de déterminations rigoureuses lors d'expériences dédiées.

Ensuite, le modèle peut être plus détaillé. Les rapports d'absorbances pourraient être dissociés en deux variables distinctes (les deux absorbances). La température et la force ionique pourraient être introduites dans le modèle via des lois sur les constantes de dissociation; aussi, il pourrait être intéressant d'introduire les erreurs faites sur les coefficients d'extinction molaires eux-mêmes plutôt que sur les rapports.

Enfin, une dernière piste est à explorer : le degré de corrélation ayant été quantifié entre les variables d'entrées et les résultats (sorties), qu'en est-il des corrélations entre les variables d'entrée ? Intuitivement, les e_i sont de bons candidats à la corrélation car ayant un dénominateur commun (ε_1^A). Les données disponibles nous permettent de calculer ce coefficient de corrélation en utilisant (2.66). Il s'avère qu'ils sont tous fortement corrélés (coefficient d'environ 0,8). Cela pose un problème au niveau de l'analyse de sensibilité en introduisant un biais important dans les calculs. En effet, si une variable d'entrée importante (vis à vis de la variance) est fortement corrélée avec une variable négligeable, cette dernière sera considérée comme influente sur le résultat. Pour illustrer ce postulat, on prendra comme exemple, la mesure du pH avec pH(1) dans le tampon phthalate (pH=7). Les résultats de sensibilité avec et sans corrélation entre les e_i sont significativement différents (Figure 2.22). Les variables négligeables e_1 et e_3 prises de façon indépendantes ne contribuent pas à la variance de pH(1). Lorsqu'elles sont corrélées e_2 , elles expliquent chacune plus de 10 % de la variance, réduisant du même coup la contribution des autres variables.

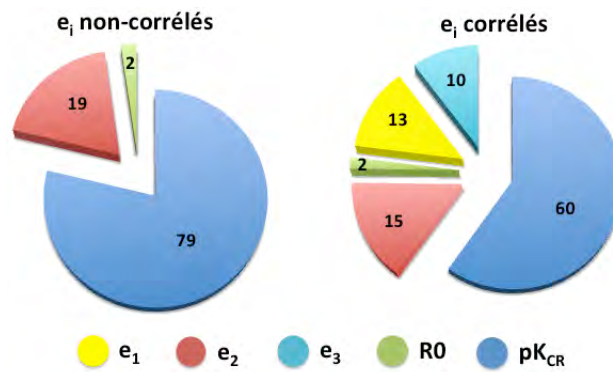


Figure 2.22 Contribution à la variance (%) en considérant ou pas une corrélation entre les e_i

Cette analyse de sensibilité et d'incertitude clôture ce chapitre théorique et a permis d'identifier les variables influentes dans le calcul. Le chapitre suivant s'attache à décrire la mise au point des deux méthodes au laboratoire, et ce avant leur intégration dans un système automatisé (Chapitre 4).

CHAPITRE III

Partie Expérimentale : Mise Au Point et Validation de La Méthode

« Une expérience bien conçue et bien conduite procure un plaisir comparable à celui qu'éprouve l'artisan devant un travail bien fait. »

Pierre Foliot – *La Recherche Passionnément*

CHAPITRE 3. PARTIE EXPERIMENTALE : MISE AU POINT ET VALIDATION DE LA METHODE

Les bases théoriques posées et l'étude préliminaire menée, ce chapitre décrit les expérimentations et la mise au point des méthodes avant leur intégration dans le système automatisé. La mesure spectrophotométrique du pH étant depuis plus de 25 ans très largement étudiée et ne comportant pas d'écueils particuliers, la mise au point a été sommaire, presque inexistante. Le cœur de ce chapitre -et en ma qualité de chimiste, sûrement le cœur de ce manuscrit- réside dans le développement de la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité, des premiers essais jusqu'à la publication d'un article validant la méthode sur des eaux minérales et naturelles.

3.1 MATÉRIEL

3.1.1 Les Mesures Spectrophotométriques

Toutes les analyses spectrophotométriques au laboratoire sont effectuées avec un spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau (Evolution 600, ThermoScientific). Entre 190 et 900 nm, la justesse de l'appareil sur la longueur d'onde d'émission est de $\pm 0,3$ nm avec une précision inférieure à 0,05 nm. Pour les densités optiques inférieures à l'unité, la justesse par rapport à des standards est de $\pm 0,004$ avec une précision de $\pm 0,0025$ (Annexe 4 pour les spécifications complètes).

La bande passante utilisée est de 1 nm. Après mélange, les solutions de mesure sont transférées dans des cuves (110 QS, Hellma) ayant des trajets optiques de 1 cm pour la mesure du pH et de 2 cm pour celle de l'alcalinité (normalisée à 1cm). Les cuves sont rincées 3 fois avec la solution à analyser, un quatrième remplissage est effectué pour la mesure. Cette dernière comporte trois cycles de mesure, la valeur retenue étant la moyenne. Les absorbances des solutions colorées sont mesurées aux longueurs d'onde d'absorbance maximale de leur forme acide et basique (spectre). L'absorbance à une troisième longueur d'onde, où l'indicateur n'absorbe pas théoriquement, est retranchée aux deux premières afin

de tenir compte de la différence de position de la cuve entre deux mesures mais aussi des éventuelles dérives de l'appareil ({French:2002vn}). Les absorbances brutes obtenues à chaque longueur d'onde sont corrigées par les absorbances d'un blanc (échantillon sans indicateur) à chaque longueur d'onde et ramenées à un trajet optique de 1 cm.

Durant son fonctionnement, le spectrophotomètre dégage de la chaleur. Afin de limiter l'influence de cette dernière sur l'échantillon, le porte-cuve est thermostaté à l'aide d'un contrôleur Pelletier (ThermoScientific) et d'un circulateur d'eau thermostaté, souvent désigné sous le nom de chiller (EZ Cooler 80, ThermoScientific). La mesure de la température est faite avec une thermistance branchée à un multimètre et plongeant directement dans la cuve. La précision associée est de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ entre 5 et 40°C .

3.1.2 Titrations

Les titrations, que ce soit les déterminations d'alcalinité selon la méthode de Gran ou celles effectuées pour la détermination de la quantité de HFO dans la CWA, sont réalisées avec un titrateur automatique (809 Titrando, Metrohm). Les ajouts sont réalisés à l'aide d'une burette de 10 mL précise à $\pm 1\mu\text{L}$. Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre (Aquatrode+, Metrohm) choisie pour ses bonnes performances dans les faibles forces ioniques. Avant chaque expérience, elle est calibrée avec soin dans au moins deux tampons (pH 4 et 7), si ce n'est trois (pH 9,18). Le logiciel intégré dans ce titrateur permet aussi la simple mesure du pH.

Les titrations de Gran sont réalisées avec de l'acide chlorhydrique 0,01 M préparé précisément à partir d'une ampoule concentrée (Titrisol, Merk). Chaque titration est en général faite en triplicat.

3.1.3 Volumétrie

Toutes les expériences ont été réalisées avec, dans la mesure du possible, de la verrerie de classe A+. Toutes les pipettes automatiques utilisées ont été préalablement calibrée en tenant compte de la poussée d'Archimède dans l'air, la température, la pression atmosphérique et des contrôles réguliers ont été effectués.

3.1.4 La Cellule De Mélange Avant L'heure

A l'heure de la mise au point au laboratoire des méthodes, le système automatisé de mesure n'existe pas encore. Sous l'impulsion du LGE, la DT INSU en les personnes de M. Michel Calzas et de M. Théo Danguy, ont spécialement dessiné et fabriqué, une Cellule de Mélange telle qu'elle sera dans le futur capteur et Adaptable (noté maintenant CMA) sur le spectrophotomètre du laboratoire (Figure 3.1 et Annexe 10). L'utilisation de cette dernière permettra de comparer les propriétés optiques de ses fenêtres (saphir) à celle des cuves classiques sur un même spectrophotomètre. Aussi, le trajet optique est légèrement plus grand (2,2 cm). C'est en effet un contrôle nécessaire en vue de l'intégration de la méthode dans le système de mesure automatisé.



Figure 3.1 La cellule de mélange adaptable (CMA) sur le spectrophotomètre de paillasse

3.2 METHODE

3.2.1 Principes De Calibration - Détermination Des Constantes Optiques

3.2.1.1 Les Solutions Réactives

La solution de CR à $5,01 \cdot 10^{-4}$ M est préparée à partir de son sel de sodium, (95% pur, Aldrich, 62625-29-0). La mesure de l'Alc est quant à elle réalisée avec une solution d'acide faible coloré (CWA). Elle est composée d'acide formique (HFO) (solution pure à 99% Merck, 64-18-6), $2 \cdot 10^{-4}$ M de BPB (sel de sodium, Merck, 34725-61-6) et 2 M de NaCl (99% pur, VWR, 7647-14-5). La concentration de HFO dans la CWA (F_{OCWA}) est adaptée en fonction des situations (valeur de l'alcalinité mesurée) et les concentrations utilisées seront détaillées au cas par cas.

3.2.1.2 Coefficients D'extinction Molaire Du CR Et Du BPB

Autant pour le CR que pour le BPB, les coefficients d'extinction molaire sont mesurés dans des solutions où l'indicateur se présente intégralement sous sa forme acide ou basique.

Certains auteurs reportent de légères variations de ces coefficients avec la température mais pour d'autres sulfonephthaléines (bleu de thymol pour {Zhang:1996wr}, rouge de cresol-*m* pour {Clayton:1993vq}). En général, les lois tirées de ces études sont polynomiales, de degré un ou deux. Les coefficients d'extinction molaire du CR et du BPB seront par conséquent étudiés selon la température entre 10 et 40 °C.

3.2.1.2.1 Rouge de Crésol

Les rapports de coefficients d'extinction molaire du CR sont déterminés à 434 et 572 nm. Une solution à 0,01 M de NaOH est utilisée pour la détermination des rapports de la forme basique du CR (L^{2-}). Une solution de tampon pH 4 (VWR) est utilisée pour la détermination des rapports de la forme acide (HL^{-}) (Figure 3.2).

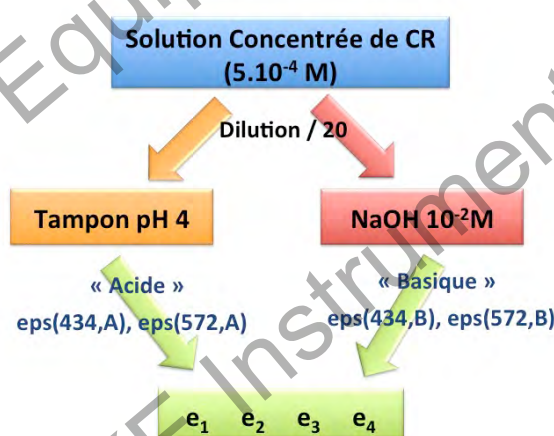


Figure 3.2 Détermination des paramètres optiques du CR

3.2.1.2.2 Bleu de Bromophénol

Pour l'alcalinité, la calibration repose sur la détermination précise (par titration) de F_{OCWA} . Pour cela, la CWA est diluée vingt fois dans de l'eau milliQ et un aliquot de 50 mL de la CWA diluée est titré avec une solution de NaOH 0,1 M fraîchement préparée (Titrisol NaOH, Merk). A partir du volume équivalent, on déduit F_{OT} (quantité d' HFO présente dans la solution de mesure) les volumes permettant d'être à 25, 50, 75 et 90 % de

neutralisation de HFO sont déduites. Ces volumes sont ajoutés à d'autres aliquots (50 ml) de la CWA diluée. A ces solutions s'en ajoute trois autres : celle de départ correspondant à la CWA diluée sans ajout de NaOH, une seconde en prolongeant la titration au delà du point équivalent et une dernière solution contenant 5% d'HCl 1M) (Figure 3.3).

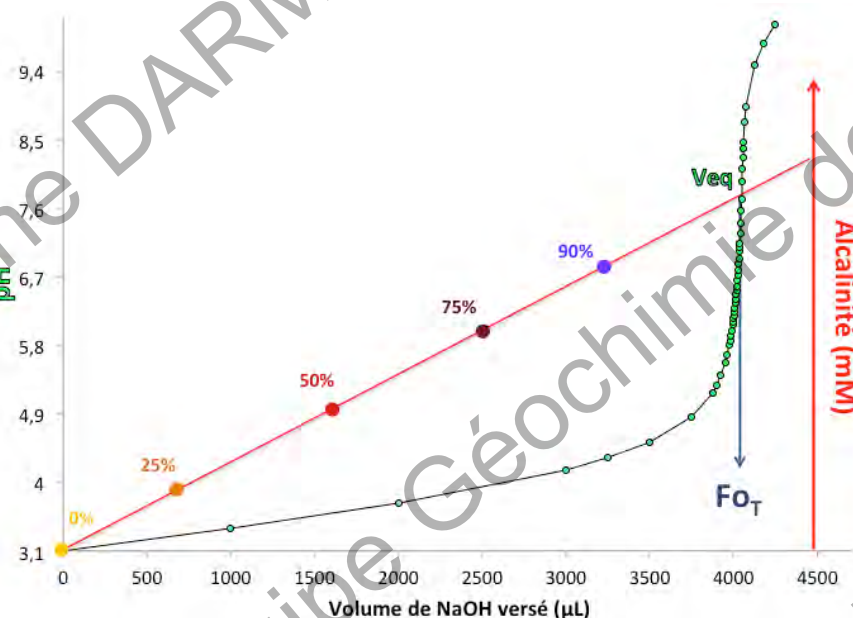


Figure 3.3 Titration de la CWA et états de Neutralisation (Alcalinités) Associées

La corrélation de la Figure 2.13 peut être tracée et les coefficients d'extinction molaire déduits des deux solutions extrêmes. La Figure 3.4 illustre des solutions que l'on obtient en suivant ce protocole.



Figure 3.4 Les solutions de calibrations pour la mesure de l'alcalinité, du plus acide (jaune), au plus basique.

Il est bien sûr possible de traiter la calibration du CR de la sorte et pas seulement avec la seule mesure dans les solutions extrêmes. Cela sera réalisé lors de l'adaptation de la méthode dans le système automatisé.

3.2.2 Constantes De Dissociation

La justesse de la mesure du pH ou de l'alcalinité est très étroitement liée à la justesse de la valeur du pKa utilisée ({Kolthoff:1929dh}). De plus, comme l'a montré l'analyse de sensibilité, ce sont ces grandeurs thermodynamiques qui influent le plus sur le calcul en terme d'incertitude. Étant l'outil de mesure de la concentration en protons de la solution, il convient de les déterminer avec le plus de précision et de justesse possible.

La détermination des pKa des indicateurs est en général réalisée en diluant l'indicateur considéré dans une solution tampon de pH connue ({Kolthoff:1929dh, Bates:1973tx, Clayton:1993vq, French:2002vn}), le rapport des concentrations des deux formes du colorant étant calculé via les mesures colorimétriques. La justesse dans leur détermination est par conséquent limitée à la justesse de la connaissance du pH du tampon et de ses variations avec la température et la force ionique.

3.2.2.1 Rouge de Crésol - pK_{CR}

3.2.2.1.1 Données Disponibles

Les premières valeurs de pK_{CR} reportées dans la littérature datent des années 20. ({Kolthoff:1929dh}) résume ces études et estime que sa valeur est de $8,2 \pm 0,05$ à 20°C . Une valeur plus récente est reportée dans une matrice « eau de mer », en fonction de la salinité et à température constante ({Byrne:1989ux}). La détermination de cette grandeur pour des applications marines passe par l'utilisation de solutions d'eau de mer synthétiques très bien caractérisées ({Bates:1956jw}). Les coefficients d'activités sont implicitement comptés dans la valeur de pK_{CR} , résultant en une constante de dissociation apparente (pK'_{CR}). La force ionique des eaux continentales est généralement inférieure à $0,01\text{ M}$ mais ne permet pas de s'affranchir des activités. Les solutions tampon présentant cette gamme de force ionique n'ont pas un pH très stable et leur dépendance vis-à-vis de la température et de la force ionique est généralement inconnue ({French:2002vn}). Cette limitation peut être dépassée

en assumant le fait que les coefficients d'activité de l'indicateur et de la solution tampon sont égaux. L'équation de calcul, par conséquent simplifiée de ces termes, peut-être directement résolue par la valeur de pK_{CR} à force ionique nulle (i.e. dilution infinie) ({Yao:2001wu}). De nombreuses preuves indiquent que les indicateurs de la famille des sulfonephthaléines ne se comportent pas comme de petits ions (rayon) en solution ({Bates:1973tx}).

De ce fait, {French:2002vn}, détermine une loi en température pour une force ionique de 0,01 M (tampon phosphate, échelle d'activité du proton) :

$$pK'_{CR} = \frac{913,4}{T} + 2,049 + 1,266 \cdot \log(T) \quad (3.1)$$

Avec T la température en Kelvin. Cela conduit à un pK'_{CR} égal à $8,288 \pm 0,001$ à 20°C .

Dans un second temps, « l'erreur de sel » (« the salt error » initialement introduite par {Kolthoff:1927fj}) résultant de forces ioniques différentes entre la solution tampon et l'échantillon est analysée à l'aide d'un modèle mathématique (indicateur-phosphate) basé sur l'équation de Debye-Hückel. Le modèle prévoit une erreur 0,032 unité pH pour une différence de force ionique de 0,005 M. De plus, les valeurs calculées pour des forces ioniques inférieures à 0,01 M ne concordent pas avec les résultats expérimentaux. Les auteurs proposent une seconde approche qui consiste à déterminer pK_{CR} directement dans un échantillon d'eau naturelle (rivière Clark Fox, Montana, U.S.) en déterminant son pH avec une mesure de deux autres paramètres du système carbonate : l'alcalinité et la $p\text{CO}_2$ directement dans le milieu. Cette méthode permet de déterminer un pH thermodynamiquement cohérent avec la force ionique de l'échantillon. La valeur reportée de pK_{CR} est de 8,290 à la force ionique de la rivière (0,003 M) et de 8,220 à force ionique nulle.

Quelques années plus tard, {Yuan:2008bj}, se basant sur le travail de {Yao:2001wu} sur le pourpre de bromocresol et le rouge de phenol, ont établi pour le pK_{CR} une loi intégrée en

température (10-30°C, en considérant la dilution infinie) et en force ionique (0,004-0,016 M) et ce dans l'échelle libre de concentration du proton¹⁹ selon,

$$pK'_{CR} = pK^{\circ}_{CR} - 4 \cdot A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \right) - 0,3 \cdot I \quad (3.2)$$

avec, à force ionique nulle,

$$pK^{\circ}_{CR} = \frac{943,01}{T} + 1,1283 + 1,6522 \cdot \log(T) \quad (3.3)$$

et

$$A = 0,5092 + (T - 298,15) \cdot 8,5 \cdot 10^{-4} \quad (3.4)$$

le coefficient de l'équation de Davies, recommandée pour des forces ioniques inférieures à 0,05M.

Du côté du LGE, {Lopez:2002vb} et {Bir:2004vb} ont déterminé un type de loi semblable à {Yuan:2008bj} (loi intégrée en température et force ionique) avec un tampon borate (pH 9,18 à 25°C), dans l'échelle d'activité du proton (avec référence à la dilution infinie) :

$$pK'_{CR} = pK^{\circ}_{CR} - 3 \cdot A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{(1 + 1,3\sqrt{I})} \right) \quad (3.5)$$

avec, à force ionique nulle,

$$pK^{\circ}_{CR} = \frac{3140}{T} - 10,379 + 0,0275 \cdot T \quad (3.6)$$

et

$$A = 0,4917 + 6,57 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (3.7)$$

le coefficient de l'équation étendue de Debye-Hückel, recommandée pour des forces ionique inférieures à 0,1 M et utilisée pour le calcul des coefficients d'activité.

Pour l'établissement de (3.6), pK°_{CR} a été déduit de la mesure spectrophotométrique dans des solutions de tampon borate de plus en plus diluées. Ensuite, la dilution modifiant

¹⁹ Dans cette échelle, les coefficients d'activité sont constants et c'est donc les grandeurs apparentes qui sont employées. Les espèces interviennent par leurs concentrations. Pour plus de détails, se reporter à la section Echelles de pH

le pH du tampon, ce dernier est calculé après dilution. Ne connaissant pas a_i (paramètre ajustable correspondant à la taille de l'ion), c'est le produit $B.a_i$ qui est évalué de la différence entre le pH du tampon ($I=0,02\text{ M}$) et celle du pK_{Borate} à force ionique nulle ($B.a_i=3$). La mesure de CR dans ces solutions permet de fixer $B.a_i$ (de l'indicateur) ($B.a_i=1,3$). Il est à noter que (3.6) a été ajustée devant l'accord des deux autres lois de la littérature (LGE.v2). En effet, on peut comparer la réponse en température de (3.1) avec celle de (3.2) calculée pour $I=0,01\text{M}$. Les deux lois ne diffèrent que de 0,04 unité pH (Figure 3.5).

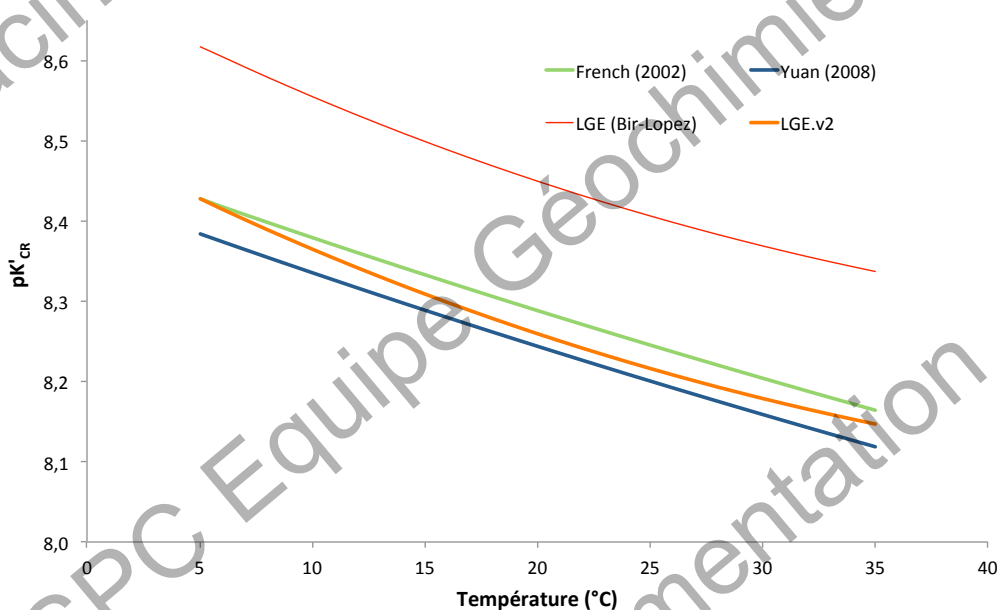


Figure 3.5 Comparaisons pK'_{CR} en fonction de la température ($I=0,01\text{M}$).

La loi établie à l'origine au LGE est visiblement erronée et ce pour plusieurs raisons. D'abord, vers un pH de 9,18 (tampon borate), le CR étant à 94% sous sa forme basique, la mesure n'est que peu sensible aux légères variations de pH. De plus, l'établissement de la loi à force ionique nulle est parsemée d'approximations, utilise et croise des jeux de valeurs temporellement éloignées (dégradation du sel, fournisseur différent, fonctionnement du spectrophotomètre).

Les réponses des lois en fonction de la force ionique peuvent aussi être comparées (Figure 3.6); elles sont très proches. LGE.v2 prédit des variations très légèrement plus faibles que celles prévues par {Yuan:2008bj} (0,01 unité pH de différence aux extrémités).

Cette différence est sans doute due à l'utilisation de la formule de Debye-Hückel et dans l'autre, à celle de Davies.

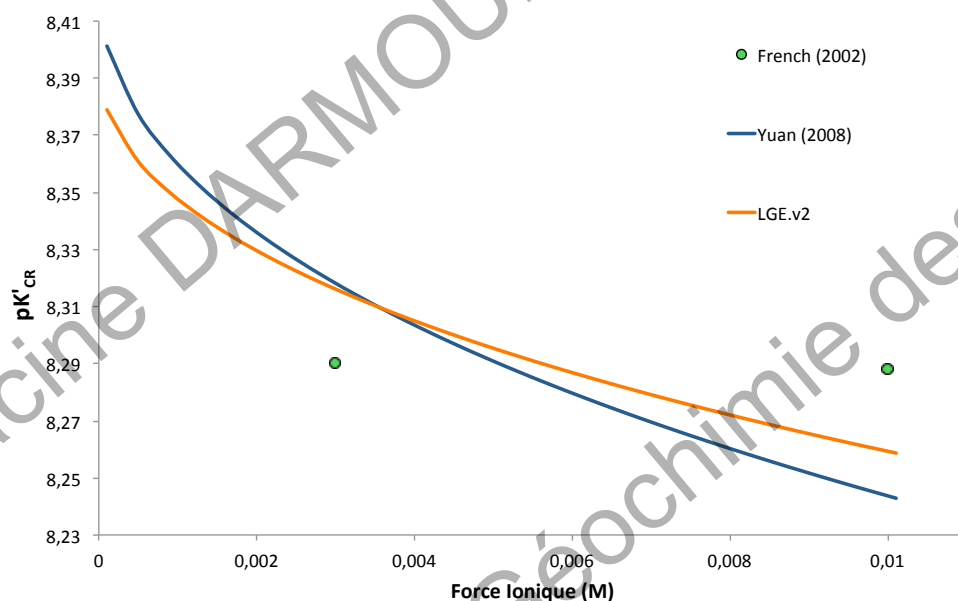


Figure 3.6 Comparaisons pK'_{CR} en fonction de la force ionique ($T=20^{\circ}C$).

Pour clôturer ce tour d'horizon des lois de pK'_{CR} disponibles, les lois intégrées température-force ionique peuvent être représentées dans un graphique 3D (Figure 3.7).

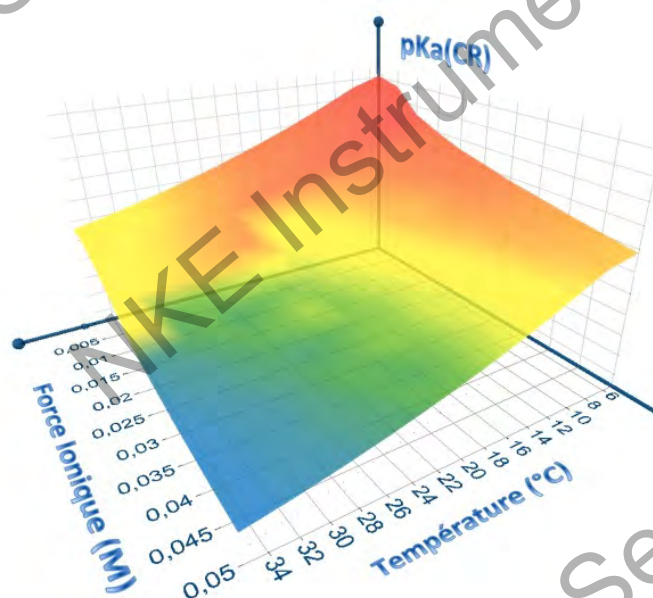


Figure 3.7 Variations de pK_{CR} avec Température et force ionique (3D).

Les données de pK_{CR} paraissent fiables. Une détermination sera malgré tout tentée en utilisant une méthode différente de celles utilisées précédemment.

3.2.2.1.2 Essai de détermination

Il existe dans le commerce un tampon de pH environ 8,2 (voir solution calibration) composé d'acide borique et de tétraborate de sodium. Ce tampon serait un bon candidat à la détermination du pK_{CR} mais ses variations en fonction de la température et de la force ionique ne sont pas connues. On peut dans ce cas avoir recours aux calculs via la méthode de Sillen ({Sillen:1959wj}), méthode de calcul du pH d'un mélange basé sur l'électroneutralité de la solution mais ceux-ci resteront toujours approximatifs.

De part la délicatesse de la mesure du pH dans les solutions tampons de pH, une démarche différente, se rapprochant de la seconde méthode utilisée par {French:2002vn} est tentée. La détermination du pK_{CR} est effectuée par dilutions successives d'une eau minérale (Evian) dont le pH sera calculé à partir de l'alcalinité (méthode de Gran) et de la pCO_2 (bullage CO_2 certifié 511 ± 2 ppm avec suivi pH-mètre). Cette expérience est menée à quatre températures (10, 20, 30 et $40^\circ C$) et ce pour deux forces ionique, en diluant l'eau minérale par 2 et par 5. L'eau minérale pure était aussi planifiée pour compléter la gamme de force ionique mais, au delà de $30^\circ C$, on observe la précipitation des minéraux dissous, rendant la solution hétérogène et la mesure spectrophotométrique impossible.

La mesure de l'alcalinité est dupliquée, les deux prises d'essais réalisées en début et fin de bullage du point à $20^\circ C$. Les titrations ont été effectuées à température constante ($20 \pm 1^\circ C$). La mesure d'alcalinité va permettre de calculer le pH de l'eau mesurée mais aussi permettre d'obtenir des informations sur la force ionique de la solution. L'eau d'Evian est utilisée au laboratoire comme standard aux analyses de routine d'alcalinité car sa composition reste constante et que les valeurs annoncées sur l'étiquette sont relativement justes (du moins pour les ions hydrogénocarbonates). Une fois l'alcalinité des échantillons déterminée, un facteur de dilution pourra être calculé permettant d'évaluer la force ionique en se basant sur les données de l'étiquette.

Pour l'alcalinité, deux constantes thermodynamiques entre en ligne de compte. Il est utile de rappeler ici que contrairement à la mesure du pH, la CWA contient du NaCl

permettant de tamponner la force ionique du mélange mesuré. Les coefficients d'activité seront alors constants, ce qui permettra de travailler avec des grandeurs thermodynamiques apparentes où le proton intervient par sa concentration²⁰.

3.2.2.2 Acide Formique - pK_{Fo}

Durant la mise au point au laboratoire, la dilution de la CWA était fixée et par conséquent la force ionique durant les expériences aussi (0,1M). Dans l'échelle de molalité, {Partanen:2000wb} reporte une valeur de pK_{Fo} de 3,532 à 25°C dans une solution de NaCl à 0,1 mol.kg⁻¹. En utilisant les données de {Harned:1934tj} donnant une loi en température de pK_{Fo} pour une force ionique nulle (recalcul des coefficients d'activité et ajustement par la méthode des moindres carrés), la loi de variation de pK_{Fo} pour une force ionique de 0,1 M (échelle de molarité) est obtenue :

$$pK_{Fo(I=0,1)} = 0,014 \cdot T + \frac{1278,3}{T} - 4,9285 \quad (3.8)$$

Lors de l'intégration de la méthode dans le système automatisé (Chapitre 3 et 4), le facteur de dilution de la CWA est plus important (dilution 31,5 contre 20 au laboratoire). Ne pouvant pas augmenter les concentrations de la CWA (précipitation) pour compenser cette dilution majorée, (3.8) n'est plus valable.

Le recalcul des coefficients d'activité à la bonne force ionique étant fastidieux, il est possible de procéder d'une manière, surement un peu moins précise mais en tout cas beaucoup plus rapide. Pour obtenir la loi en température à la force ionique souhaitée, il suffit de faire varier le terme constant de la loi en température donnée par {Harned:1934tj} jusqu'à ce que pK_{Fo} soit égal à celui donné par {Partanen:2000wb} à 25°C, à la force ionique souhaitée. Pour avoir un ordre d'idée de l'influence de la force ionique sur pK_{Fo} , à 25°C, (3.8) renvoie une valeur de 3,533 (I=0,1M) ; à la même température mais à une force ionique de 0,03 M par exemple, la loi en température obtenue avec la méthode précédente conduit à un pK_{Fo} de 3,602.

²⁰ voir equation (1.22)

Ces données restent en accord, malgré de légères différences dues à la méthode de mesure des données reportées par {Saxton:1940ta}, {Bell:1963wq} puis par {Prue:1966vh}.

3.2.2.3 Bleu De Bromophenol – pK_{BPP}

Sa constante d'équilibre a été beaucoup moins étudiée que celle du CR. Les premières valeurs datent des années 20. {Kolthoff:1929dh} fait un bilan de différentes études menées et estime que pK_{BPP} , pour une température de $20 \pm 5^\circ\text{C}$, prend pour valeurs 4,00, 4,06 et 4,10 pour des forces ionique de 0,05 M, 0,01 M et nulle, respectivement. Ce n'est que dans les années 90 que de nouvelles valeurs sont établies. {Podda:1994to} reporte une valeur de pK_{BPP} de 3,854 pour une force ionique de 0,1 M et indépendante de la température. {Sarazin:1999va}, une valeur de 3,86 à 298 K pour une force ionique de 0,7 M.

Les données se faisant beaucoup plus rares, un effort tout particulier a été consacré à la détermination de pK_{BPP} . Au cours de ces trois années, plusieurs manières de le calculer ont été développées.

3.2.2.3.1 Dilution dans une solution tampon de pH

Une solution de BPP est diluée dans une solution tampon « pH 4 », composé d'hydrogénophthalate de potassium ($0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$), ayant un pH proche du pK_{BPP} . L'absorbance du mélange sera mesurée aux longueurs d'onde de travail en fonction de la température ($10-40^\circ\text{C}$) et de la force ionique par dilution du tampon en cascade ($5,28.10^{-2} \text{ M}$ - $1,71.10^{-3} \text{ M}$ en 5 étapes).

Comme il a été expliqué, la difficulté réside dans la détermination de la valeur du pH de la solution en fonction de la température et de la force ionique. Ce tampon étant utilisé massivement comme un standard, ces variations sont relativement bien connues et définies selon les sources par des lois ou des coefficients (Figure 3.8). {Stumm:1996ud} fournit un coefficient de variation du pH pour une dilution par deux ($\Delta pH_{1/2}$) de +0,052 à 25°C . {Lyde:2004ut} (Handbook) reporte les variations de 0 à 40°C sous forme de table et donne aussi un coefficient de variation de $+0,0012/^\circ\text{C}$. Ce dernier ne concorde avec la table qu'à partir de 25°C , la variation en pH du tampon n'étant pas monotone dans les basses températures. Une loi en température existe aussi mais dans l'échelle NBS ({Bates:1973tx}- Chapitre 4) et donc légèrement différente des précédentes.

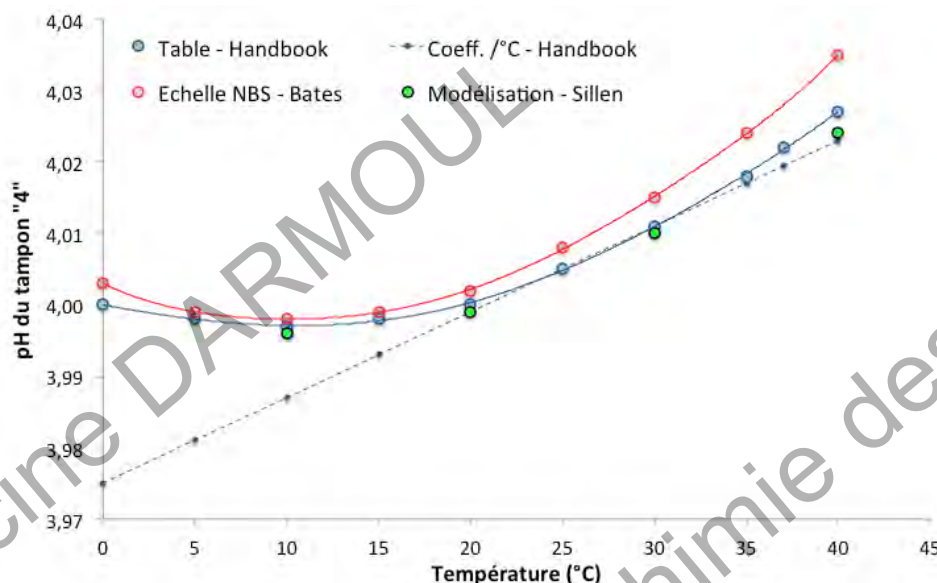


Figure 3.8 Variation de la solution tampon « pH 4 » avec la température selon différentes sources

C'est sans doute un parti pris mais la modélisation, via la méthode de Sillen (Annexe 11), a été préférée notamment pour prendre en compte les échanges avec l'atmosphère (CO_2) mais aussi prévoir les éventuelles modifications de pH du tampon avec l'ajout de colorant (pour les faibles forces ioniques).

Les variations en température sont délicates à modéliser, dû à la non linéarité dans les faibles température. En effet, les lois en température pour le système CO_2 sont connues mais celles de l'acide orthophtalique ne le sont que par des coefficients valables à partir de 25°C (respectivement $+0,0016/^\circ\text{C}$ et $+0,0012/^\circ\text{C}$ pour le premier et le second pK_a , {Bates:1973tx}). Les points à 30°C et 40°C pourront être aisément calculé. Pour les points plus froids, le problème est contourné de la manière suivante : avec la table en température donnée par le Handbook, on calcule d'abord le ΔpH entre 30 et 20°C ($0,011$) puis celui entre 20 et 10°C ($0,003$). Ces deux valeurs sont utilisées pour calculer $\text{pH}(\text{dil.0};20^\circ\text{C})$ et $\text{pH}(\text{dil.0};10^\circ\text{C})$ à partir de $\text{pH}(\text{dil.0};30^\circ\text{C})$. Pour obtenir les valeurs aux différentes forces ioniques pour ces températures, le $\Delta\text{pH}_{1/2}$ est utilisé. Il a été préalablement vérifié que ce coefficient ne dépend pas de la température avec les données calculées à partir des données modélisées à 25 , 30 et 40°C et c'est le cas ($\Delta\text{pH}_{1/2}=0,051\pm0,003$). Les valeurs de pH modélisées sont en très bon accord avec celles reportées dans la littérature (Figure 3.8).

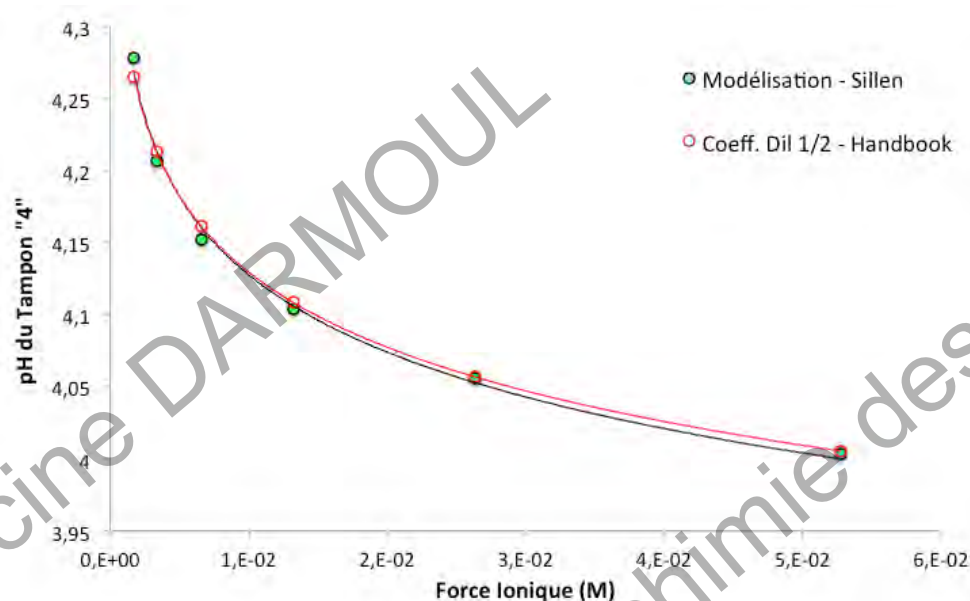


Figure 3.9 Variation de la solution tampon « pH 4 » avec la force ionique selon différentes sources

Pour ce qui est des variations en force ionique, le modèle (Sillen) recalcule pour chaque force ionique les pKa apparents de toutes les espèces acido-basique en présence (acide orthophtalique et bases associées, le système CO_2 et éventuellement l'indicateur). On peut comparer le modèle et les données de la littérature pour 25°C . Le modèle est très performant (Figure 3.9) vu l'accord avec les valeurs calculées avec $\Delta\text{pH}_{1/2} (\pm 0,005)$. Il est à noter que le modèle présente un léger décrochement plus la force ionique baisse mimant à priori l'influence grandissante de l'acidification par dissolution de CO_2 atmosphérique. Par contre, le modèle se dégrade fortement pour la plus faible force ionique (0,013 unité de différence). Il montre ici ses limites en terme de calcul de coefficients d'activité via la formule de Debye-Hückel, comme le reporte {French:2002vn}.

Ayant calculé et comparé à la littérature les valeurs de pH théorique de la solution tampon aux températures et forces ioniques souhaitées dans l'expérience, elles sont regroupées dans le Tableau 3.1 suivant.

		Force Ionique (mM)					
		52,8	26,4	13,2	6,6	3,4	1,7
Température (°C)	10	3,996	4,049	4,097	4,144	4,198	4,249
	20	3,999	4,052	4,100	4,147	4,201	4,252
	30	4,010	4,063	4,111	4,158	4,213	4,264
	40	4,024	4,077	4,124	4,171	4,224	4,275

Tableau 3.1 Valeurs de pH de la solution « tampon pH 4 » utilisées dans la détermination de pK_{BPB} et calculées par la méthode de Sillen.

Afin de tenir compte de l'éventuelle modification du pH avec l'ajout de colorant, différents ajouts (concentration en BPB de $7,8 \cdot 10^{-6}$ M, $9,6 \cdot 10^{-6}$ M, $1,1 \cdot 10^{-5}$ M) sont introduits dans le modèle et aucune variations n'est prévue. Les mesures confirment le calcul même pour la dilution maximum, la solution étant encore « bien tamponnée ».

3.2.2.3.2 Détermination lors de l'étape de calibration

Lors d'une calibration il est possible de calculer pK_{BPB} . A la différence de la méthode précédente, celle-ci s'attache à déterminer α_K puis d'en déduire pK_{BPB} en utilisant le fait qu' α_K est constant à température et force ionique données, celles de la calibration.

Le rapport α_K peut être décomposé en utilisant les expressions des constantes de dissociation de BPB et HFO, respectivement (2.6) et (2.46) selon,

$$\alpha_K = \frac{K_{BPB}}{K_{HFO}} = \frac{[L^{2-}] \cdot [HFO]}{[Fo^-] \cdot [HL^-]} \quad (3.9)$$

$[L^{2-}]/[HL^-]$ est déduit des mesures colorimétriques avec (2.20) où l'une de ses déclinaisons (DR_i).

Pour calculer le rapport $[HFO]/[Fo^-]$, $[Fo^-]$ est d'abord calculé en utilisant (2.47), pK_{HFO} tiré de la littérature, Fo_T déterminé par titration et (H^+) donné par (2.41). Connaissant précisément Fo_T , on peut déduire $[HFO]$ par différence avec (2.45). Le rapport pourra alors être calculé.

On peut aussi calculer directement le rapport $[HFO]/[Fo^-]$ (en réalité le rapport inverse) avec la formule de loi de Henderson-Hasselbalch donnée par (2.6) en remplaçant $[HL^-]$ et $[L^{2-}]$ par $[HFO]$ et $[Fo^-]$ respectivement et en prenant le pH spectrophotométrique.

pK_{BPP} peut être exprimé en fonction de α_K par

$$pK_{BPP} = pK_{HFO} - \log(\alpha_K) \quad (3.10)$$

α_K et pK_{BPP} étant dépendants l'un de l'autre, il convient de procéder de manière itérative pour les déterminer : (1) une première valeur de α_K avec (3.9) ; (2) pK_{BPP} est calculé avec cette valeur avec (3.10) ; (3) α_K est recalculé avec pK_{BPP} calculé en (2) ; (4) une seconde valeur de pK_{BPP} est calculée.

Les valeurs de pK_{BPP} convergent assez rapidement, seuls deux ou trois tours de calculs sont nécessaires. Calcul via la méthode des moindres carrés.

3.2.2.3.3 Exploitation d'une relation linéaire suite à la calibration

Comme il a été montré avec (3.1), on détermine pK_{BPP} par itérations successives de α_K . Il convient toujours de procéder de cette manière à la différence que c'est une corrélation, qui plus est linéaire, qui va être exploitée.

Reprenons quelques bases théoriques nécessaires au calcul. Tout d'abord, on considèrera une forme simplifiée de (2.38)

$$Alc = [Fo^-] - [H^+] \quad (3.11)$$

En utilisant l'expression de $[Fo^-]$ (2.47), en remplaçant (H^+) par son expression colorimétrique (2.41) et en introduisant α_K , on obtient :

$$[Fo^-] = \frac{Fo_T}{1 + \alpha_K \cdot DR} \quad (3.12)$$

$[Fo^-]$ peut aussi être exprimée à partir de (3.11). Alc est la valeur de l'alcalinité théorique du point de calibration considéré. En y intégrant (3.12) et la forme « exponentielle » de (3.10) (utilisation des K_a et pas des pK_a) son expression s'écrit comme

$$[Fo^-] = \frac{Fo_T}{1 + \alpha_K \cdot DR} - \alpha_K \cdot K_{Fo} \cdot DR \quad (3.13)$$

avec bien sûr,

$$K_{BPB} = \alpha_K \cdot K_{Fo} \quad (3.14)$$

Le point de départ du calcul est une valeur de α_K fixée arbitrairement (0,45) que l'on notera $\alpha_{K,1}$. Avec (3.13), $[Fo^-]$ peut être calculé, DR étant tiré des mesures. Les données exploitées sont celles tirées de calibrations. $[Fo^-]$ est fonction du degré de neutralisation de HFo représentée par les points formant la droite $A_{591}=f(A_{437})$. $[Fo^-]$ sera donc calculé pour chacun de ces points.

(3.12) peut être réécrite selon α_K et DR :

$$\alpha_K \cdot DR = \frac{Fo_T}{[Fo^-]} - 1 \quad (3.15)$$

et calcule en utilisant (3.12) pour l'expression de $[Fo^-]$ pour chaque point de calibration.

Selon, (3.15), $\alpha_K \cdot DR$ est fonction de $[Fo^-]$ donc de DR, la seule variable (dépendant de l'alcalinité de l'échantillon) de (3.13) et peut se résumer à

$$\alpha_K \cdot DR = f(DR) \quad (3.16)$$

La pente de cette fonction nous donne $\alpha_{K,2}$.

On peut poursuivre l'itération en remplaçant $\alpha_{K,1}$ par $(\alpha_{K,1} + \alpha_{K,2})/2$, jusqu'à convergence de α_K .

3.2.2.3.4 Exploitation de la relation empirique

L'équation (2.65) (section 2.3.2.4) peut être utilisée pour un calcul rapide de l'alcalinité. Elle peut éventuellement servir de contrôle mais est utilisée ici pour déterminer pK_{BPB} .

A partir de valeurs de A_{591} générées arbitrairement (mais restant dans la gamme de mesure), les valeurs correspondantes de A_{437} sont calculées avec (2.32) obtenue par calibration. L'alcalinité peut être déduite de ces absorbances en utilisant (2.64). On peut alors définir une écriture particulière de (2.65), α et β prenant une valeur particulière.

Faire varier la valeur de pK_{BPB} dans (2.64) conduit à différentes alcalinités calculées et donc à plusieurs corrélations (2.65), chacune se rapportant à une valeur de pK_{BPB} (Figure 3.10).

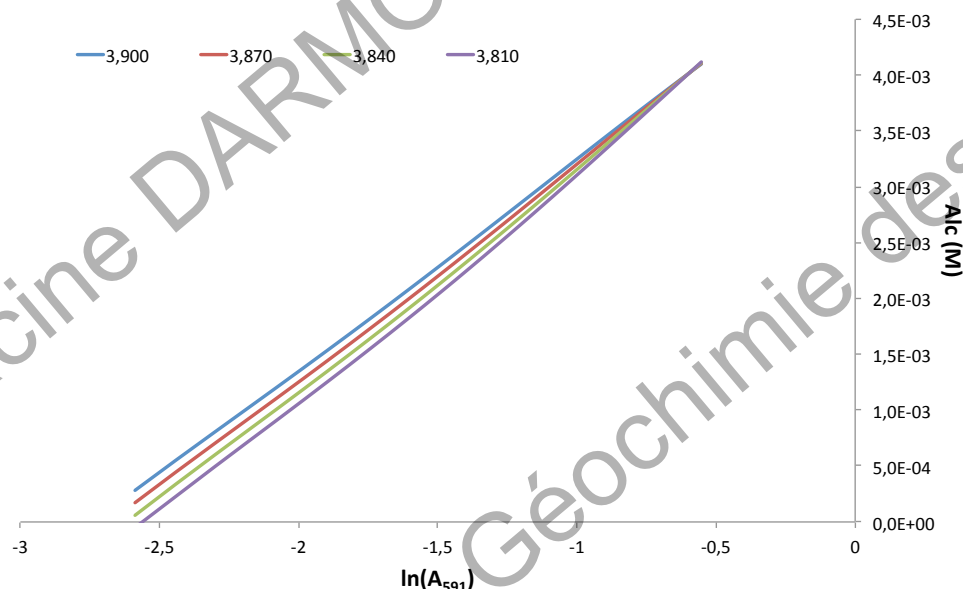


Figure 3.10 Les corrélations (2.65) en fonction de la valeur de pK_{BPB} .

Il suffit de placer les points expérimentaux (Alcalinité Théorique de l'échantillon ; A'_{591} mesuré) sur ces droites. L'adéquation entre les points expérimentaux et les courbes théoriques de la Figure 3.10 est évaluée avec la méthode des moindres carrés. Toutefois, elle montre que pK_{BPB} n'a pas une influence très importante sur la valeur de l'alcalinité.

3.2.3 Alcalinité - Conduite Des Calculs Et Mises Au Point

Tous les paramètres de l'équation sont maintenant connus. Afin d'évaluer la méthode et juger de la qualité de la calibration, il convient de calculer les alcalinités des échantillons intermédiaires de la gamme de calibration en relation directe avec la quantité de NaOH ajoutée.

(H^+) est calculé avec (2.21), [FO^-] avec (2.54). Les autres termes de (2.38) sont aussi calculés avec (2.16) et (2.44).

Il peut être utile de rappeler qu'il a été convenu que la mise au point de la méthode était indépendante de la réalisation pratique du système automatisé, ainsi on considère l'hypothèse 1 sur le calcul de [FO^-] (mesure fiable). Les mesures étant réalisées sur un

spectrophotomètre performant (voir section 3.1), la reproductibilité de ces dernières est à priori plus fiable que celle des volumes ajoutés à la main, malgré des pipettes automatiques calibrées avec soin. Aussi, la méthode développée se veut la plus robuste possible en vue de son intégration dans un système automatisé où la reproductibilité des volumes injectés peut dériver au cours de longs déploiements. Les alcalinités seront par conséquent calculées avec Alc_1 ou Alc_2 (ou leurs homologues contenant e_4 , Alc_{3a} et Alc_{3b} , respectivement). Les valeurs d'alcalinité présentées dans les résultats sont calculées avec la version Alc_2 de (2.64) dans un premier temps. Les différences avec Alc_1 ou Alc_3 qui sont minimales ne sont pas la préoccupation de ces premières expériences mais seront discutées dans l'article.

3.2.3.1 Première Étude – Solutions Diluées

Afin de permettre un nombre de répétitions suffisantes à une exploitation statistique, un litre de chaque solution est préparé selon la procédure décrite dans la partie 3.2.1.2.2 . « L'alcalinité » de ces solutions, simulée par la quantité de NaOH versée, est à priori connue. Une mesure par jour, pendant huit jours est effectuée. Ces solutions sont conservées diluées afin de s'affranchir des erreurs inévitables lors d'une préparation quotidienne de la gamme (titration différente).

Les mesures s'effectuent d'une part avec une cuve classique et d'autre part, avec la CMA (Figure 3.1). Les résultats seront présentés sous forme de graphique de contrôle et de tableau regroupant les valeurs moyennes.

3.2.3.2 Seconde Étude – Solutions Concentrées

Comme il sera vu dans la partie résultat, le fait de conserver les solutions sous forme diluée (première étude), entraîne une forte dégradation de ces dernières. En voulant s'affranchir des erreurs de préparation, ce phénomène fort gênant a été mis en évidence. Il convient donc maintenant d'utiliser la solution concentrée (CWA), telle qu'elle sera stockée dans le futur capteur (poches)

Trois CWA sont préparées et conservées dans des poches à l'abri de la lumière. La première CWA est conservée dans une poche stérile, les deux autres dans des poches déjà

ouvertes (non stérile). Une des poches non stérile est conservée au frais (5 °C), les deux autres à température ambiante. L'expérience décrite précédemment est réalisée 4 fois pendant 2 mois afin d'observer une éventuelle évolution. Un point correspondant à environ 90% de neutralisation est ajouté à la gamme en vue d'une éventuelle correction à faire. Les gammes sont préparées chaque jour et sont donc légèrement différentes les unes des autres (volume de soude ajouté légèrement différent car volume équivalent trouvé légèrement différent). Lors des calculs, les résultats ne peuvent être comparés qu'avec de grandes précautions sachant que les volumes équivalents obtenus pour chaque répétition sont différents. Ce n'est pas tant un problème car la donnée utilisée est ici l'erreur relative entre l'alcalinité théorique (déduite du volume de NaOH ajouté) et les alcalinités spectrophotométriques.

3.2.3.3 Eaux Minérales – Alcalinité Spectrophotométrique

La méthode est maintenant testée sur deux eaux minérales (Evian et Volvic), les paramètres de calibration étant tirés des expériences précédentes. La mesure de l'alcalinité est effectuée par spectrophotométrie puis comparée à une méthode éprouvée, une titration avec traitement des résultats selon la méthode de Gran [Gran:1950td]. L'alcalinité de ces eaux minérales est principalement due aux ions hydrogénocarbonates. Les étiquettes sur les bouteilles mentionnent des concentrations de 360 mg.L⁻¹ (5,902.10⁻³ M) pour Evian et de 71 mg.L⁻¹ (1,164.10⁻³ M) pour Volvic. Evian, de part sa forte alcalinité, est diluée par deux dans de l'eau MQ et sera dorénavant notée Evian*. Les expériences précédentes ont montré qu'en terme de justesse, les meilleurs résultats sont obtenus pour des taux de neutralisation de 75 %. En conséquence, deux CWA sont préparées avec une concentration d'HFO adaptée à chaque eau : FOCWA = 8.10⁻² M pour l'eau d'Evian (diluée deux fois de part sa forte al) ; FOCWA = 3,6.10⁻² M. Ces concentrations sont, bien sur, déterminées précisément (titrations NaOH, n=3). Après agitation, la teinte du mélange est mesurée à 437 et 591 nm. Le facteur de dilution de la CWA est de 21, le volume total du mélange de 52,5 mL. L'eau d'une même bouteille est analysée selon la méthode de Gran (n=3) et la méthode spectrophotométrique (n=5). Les alcalinités seront toujours calculées avec Alc₂.

3.3 RÉSULTATS

3.3.1 Coefficients D'extinction Molaire

3.3.1.1 Rouge de Cresol

eps(434,B)	eps(572,B)	eps(434,A)	eps(572,A)
1592 (139)	54259 (660)	19996 (534)	36 (13)
ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
0.002	2.715	0.080	0.029
(0.001)	(0.053)	(0.007)	(0.003)

Tableau 3.2 CR – Coefficients d'extinction molaire et rapports associés

Les lois de variations en température sont regroupées dans le Tableau 3.3 (valeurs en Annexe 13) montrent de très légères variations des coefficients d'extinction molaire du CR. Les valeurs calculées avec ces lois sont un peu différentes de celle reportées dans l'article car les sels d'indicateurs utilisés provenaient de fournisseurs différents.

	Loi en température (10°C – 40°C)	R ²
$\epsilon_{1(CR)}$	$1.10^{-6} T^2 - 4.10^{-5} T + 0,0022$	0,939
$\epsilon_{2(CR)}$	$- 0,0046 T + 2,9747$	0,993
$\epsilon_{3(CR)}$	$- 7.10^{-6} T^2 - 5.10^{-4} T + 0,0801$	0,996
$\epsilon_{4(CR)}$	$9.10^{-5} T + 0,028$	0,967

Tableau 3.3 Lois de variations en température des $\epsilon_{i(CR)}$ et le R² de la régression

3.3.1.2 Bleu de Bromophénol

La Figure 3.11 montre une corrélation typique entre les deux absorbances de travail, obtenue en suivant le protocole présenté précédemment. Dans toutes les expériences, le point le plus acide n'est jamais aligné avec les autres points. Soit le BPB n'est pas stable dans des conditions très acide soit il est partiellement sous sa forme diacide (H₂L) qui est transparente à 437 nm. On peut malgré tout déterminer les coefficients d'extinction molaire de la forme acide en estimant A_{437} avec les données de régression sur les autres points²¹.

²¹ D'où l'avantage de passer par une « gamme de calibration »

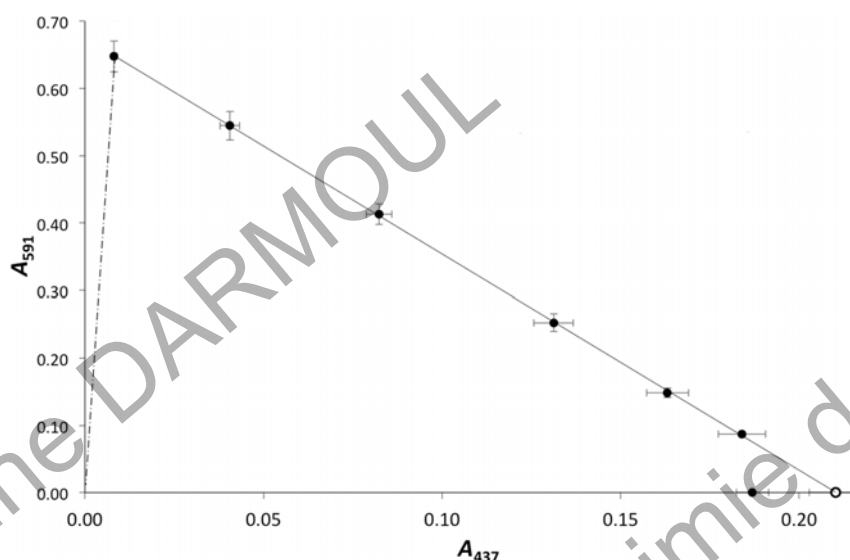


Figure 3.11 La corrélation $A_{591}=f(A_{437})$ obtenues lors d'une expérience; les cercles pleins représentent les mesures

Cette correction effectuée, les paramètres optiques du BPB peuvent être calculés.

eps(437,B)	eps(591,B)	eps(437,A)	eps(591,A)
948 (109)	59152 (2537)	19904 (899)	63 (44)
ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
0.003	2.972	0.048	0.016
(0.002)	(0.021)	(0.006)	(0.002)

Tableau 3.4 BPB – Coefficients d'extinction molaire et rapports associés

Les lois de variations en température du BPB sont regroupées dans le Tableau 3.5 (valeurs en Annexe 13) montrent de très légères variations des coefficients d'extinction molaire du BPB. Aucune loi n'a pu être établie pour ϵ_2 (oscillations).

	Lois en température (10°C – 40°C)	R ²
$\epsilon_{1(BPB)}$	$- 4.10^{-4} T + 0,0024$	0,966
$\epsilon_{3(BPB)}$	$- 6.10^{-5} T^2 + 0,0027 T + 0,0221$	0,989
$\epsilon_{4(BPB)}$	$- 2.10^{-5} T^2 + 9.10^{-4} T + 0,007$	0,999

Tableau 3.5 Lois de variations en température des $\epsilon_{i(BPB)}$ et le R² de la régression

3.3.2 Constantes De Dissociation

3.3.2.1 pK_{CR}

Les paramètres des solutions de mesure sont regroupés dans le Tableau 3.6.

	Température (°C)	I (μ M)	Alc (μ M)	pCO ₂ (ppm)	pH _{Th}
Dil. 5	10,08	1965	1208	511	8,082
	21,05				8,138
	30,60				8,199
	40,00				8,263
Dil. 2	10,25	4815	2960	511	8,454
	20,25				8,507
	30,20				8,565
	39,95				8,625

Tableau 3.6 Données Calculatoires à la détermination de pK_{CR}

Le pH mètre indique des valeurs plus faibles que les valeurs théoriques attendues. Quelques valeurs sont regroupées dans le Tableau 3.7.

	pH Début Bullage	pH Fin Bullage
Dil. 5 - 40°C	7,601	8,158
Dil. 2 - 20°C	8,348	8,297
Dil. 2 - 30°C	8,335	8,342
Dil. 2 - 40°C	8,395	8,391

Tableau 3.7 pH de la solution d'Evian bullée, mesuré avec une électrode et dans des conditions différentes.

Les écarts observés sont attribuables à la calibration de l'électrode et son éventuelle (même certaine) dérive au cours de cette longue expérience (minimum une heure de bullage pour l'équilibration puis la variation en température pour chaque point). La seconde cause est probablement la non-exactitude de la pCO₂ de l'échantillon. D'après les valeurs du pH-mètre, elle est supérieure à 511 ppm (pH plus bas). Les processus d'échange eau/atmosphère sont extrêmement lents et le dégazage vers l'atmosphère de l'eau d'Evian pour atteindre une pCO₂ de 511 ppm était encore actif.

Les résultats obtenus sont par conséquent faussés et non exploitables pour la détermination de pK_{CR} et même assez déconcertants. Les Figure 3.12 et Figure 3.13 illustrent les résultats obtenus en fonction de la température et de la force ionique respectivement.

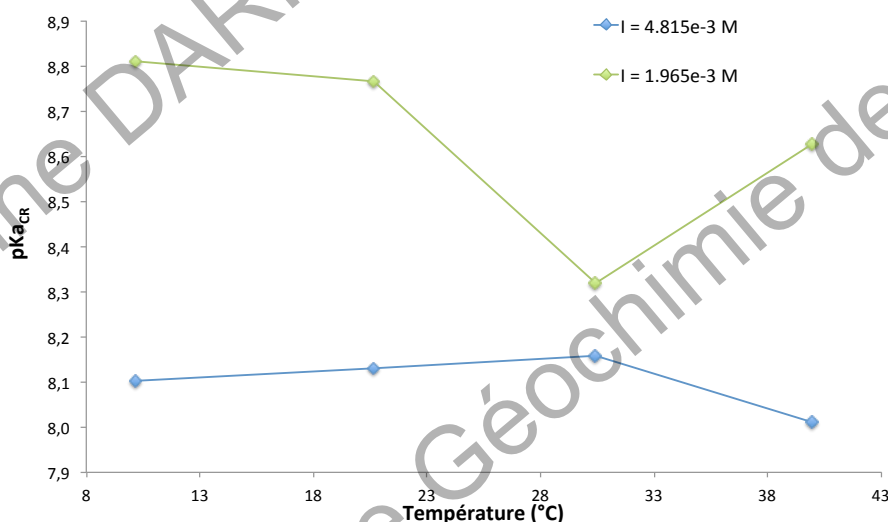


Figure 3.12 pK_{CR} en fonction de la température à différentes forces ioniques.

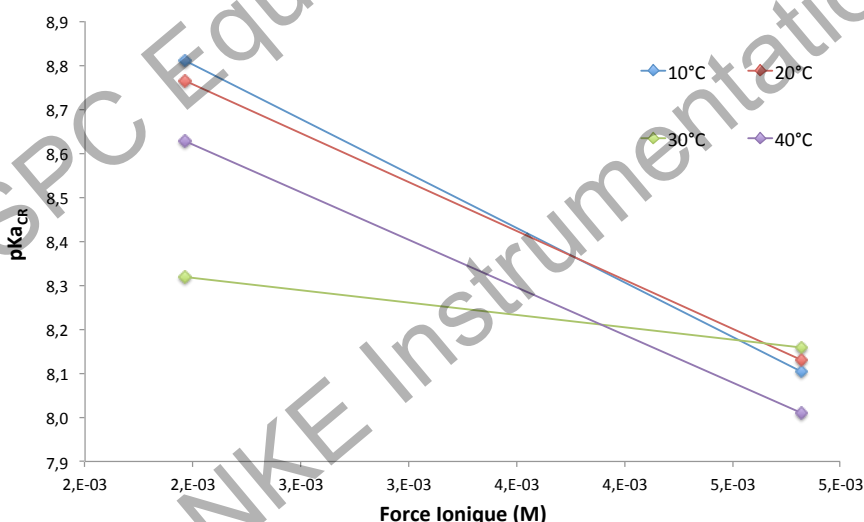


Figure 3.13 pK_{CR} en fonction de la force ionique pour différentes températures.

Au delà de l'anomalie du point à 30°C, les résultats montrent une influence très importante de la force ionique, 0,6 unité pH alors qu'elle devrait être de l'ordre de 0,05 unité pH, constat déconcertant. Il se pourrait qu'il existe une interférence avec les ions Ca^{2+} bien que jamais reportée dans la littérature. Pour s'en assurer, une solution de tampon 8,2 a

été diluée deux fois (pour être à 0,01 M en force ionique) avec d'une part de l'eau MQ et d'autre part une solution de CaCl_2 à 2 mM. Un spectre de la solution de CaCl_2 seule sera aussi enregistré. Les résultats sont regroupés dans la Figure 3.14 et ne montrent aucune interférence.

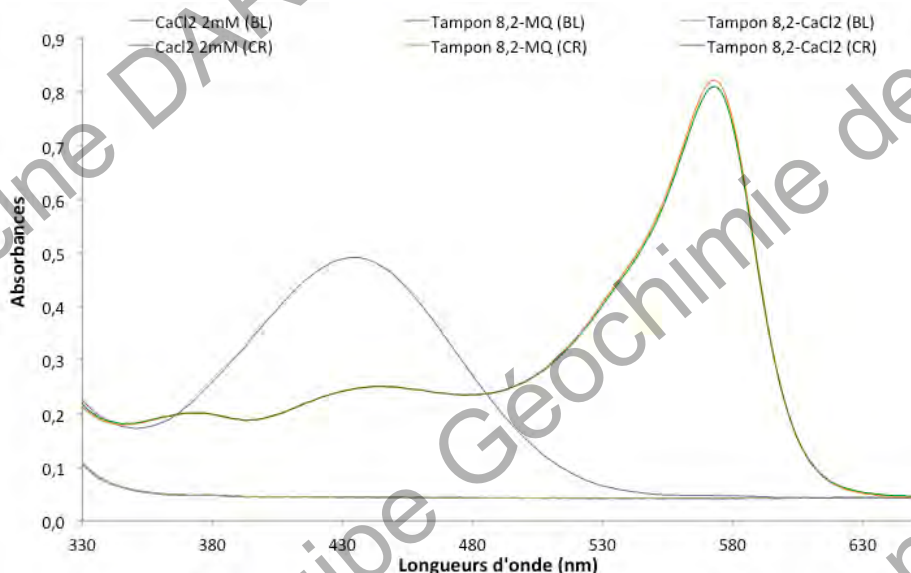


Figure 3.14 Spectres d'investigation sur l'éventuelle interférence de CaCl_2 . $[\text{CR}] = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Cette tentative de détermination a un échec mais ouvre la voie à de futures améliorations. D'abord, s'il est possible d'analyser les anions et cations majeurs de l'eau, on aura une connaissance précise de la composition de l'eau. Le calcul de la force ionique n'en sera qu'amélioré. Il sera aussi important dans les futures expériences de mesurer la pCO_2 effective dans l'échantillon (LICOR) et de ne plus se fier à la valeur certifiée de la bouteille utilisée pour le bullage. La mesure directe permet aussi de s'affranchir des temps d'équilibration très longs.

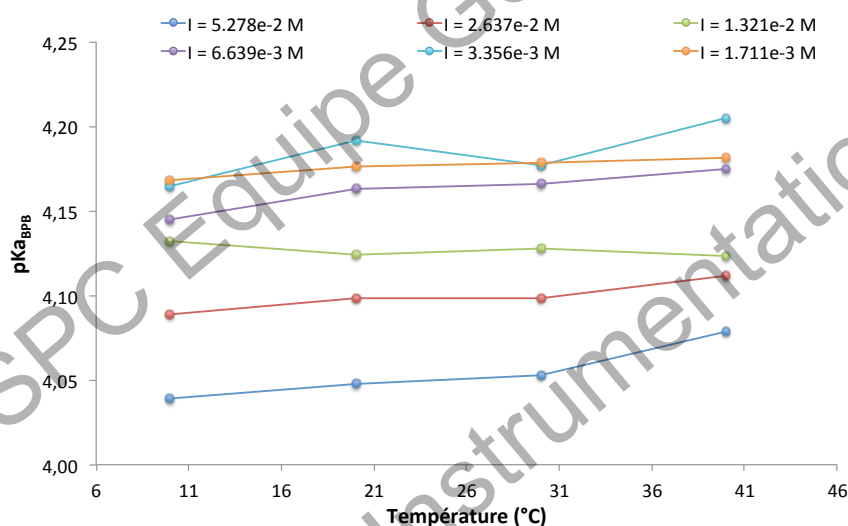
3.3.2.2 pK_{BPB}

Cette expérience ne reste pas fondamentale car en pratique, le BPB se retrouvera dans des solutions de force ionique relativement élevée (0,1 M).

3.3.2.2.1 Dilution dans une solution tampon de pH

Les résultats obtenus pour pK_{BPP} sont regroupés dans le Tableau 3.8. Les variations sur toute la gamme de température sont de 0,02 unité en moyenne (Figure 3.15). Pour la force ionique, elles atteignent les 0,12 unités pH en moyenne (Figure 3.16).

Température (°C)	Force Ionique (mM)					
	52,8	26,4	13,2	6,6	3,4	1,7
10	4,041	4,091	4,134	4,147	4,167	4,170
20	4,049	4,100	4,126	4,165	4,193	4,178
30	4,055	4,100	4,130	4,168	4,179	4,181
40	4,080	4,114	4,125	4,177	4,207	4,183

Tableau 3.8 Valeurs de pK_{BPP} calculés en fonction de la température et de la force ionique.Figure 3.15 Variations de pK_{BPP} avec la température pour différentes forces ioniques

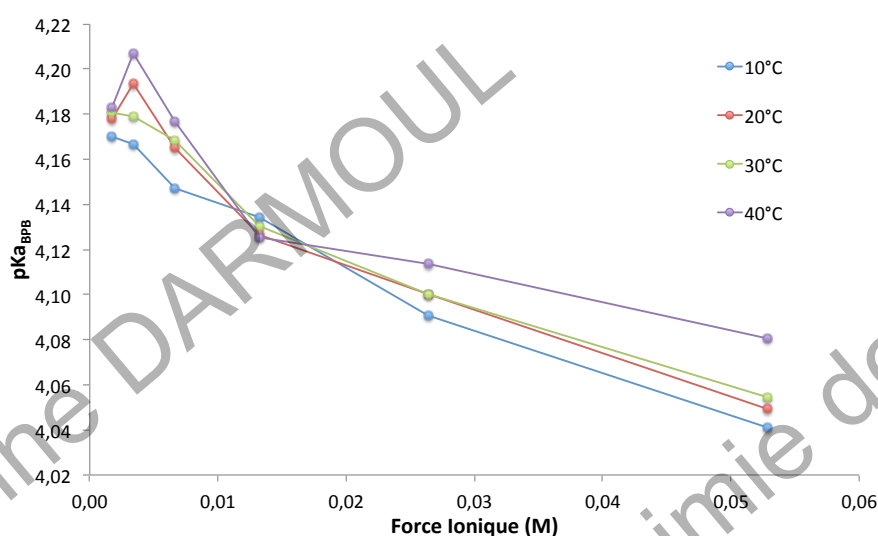


Figure 3.16 Variations de pK_{BPB} avec la force ionique pour différentes températures

3.3.2.2.2 Détermination lors de l'étape de calibration

Les diverses calibration menées (un vingtaine) ont conduit à des valeurs de pK_{BPB} allant de 3,83 à 3,95, sur une vingtaine de calibration. La différence d'environ 0,015 unité pH entre les valeurs obtenues peut s'expliquer par l'étendue temporelle des calibrations durant lesquelles les conditions d'expérience ont été différentes. De plus, la CWA utilisée n'était pas toujours la même (indicateur d'une autre marque, proportions de réactif différentes d'une CWA à l'autre)

De plus, une calibration a été menée en fonction de la température afin de déterminer les éventuelles variations de pK_{BPB} avec cette grandeur :

Température (°C)	15	20	25	30	35	40
pK_{BPB}	3,842	3,843	3,839	3,840	3,840	3,838

Tableau 3.9 Variations de pK_{BPB} avec la température calculées par les données de calibration.

Le Tableau 3.9 montre que pK_{BPB} n'est que peu sensible à la température. Le plus grand écart est de 0,005 unité pH en accord d'ailleurs avec la Figure 3.15. Cet écart génère, pour une alcalinité de 3000 μM , une augmentation de 7 μM . Il sera considéré indépendant vis à vis de cette variable. La valeur conservée sera la moyenne, 3,840.

3.3.2.2.3 Exploitation d'une relation linéaire

A titre d'exemple, une calibration menant à une valeur de α_K de 0,436 et un pK_{BPB} de 3,894 est considérée. En y appliquant la méthode décrite, α_K obtenu est de 0,465, conduisant à un pK_{BPB} de 3,866. Cette méthode permet en outre une certaine -auto-vérification de la courbe d'étalonnage : si l'étalonnage n'est pas correct, (3.16) ne sera pas une droite.

3.3.2.2.4 Exploitation d'une relation empirique

On retrouve les valeurs de pK_{BPB} déterminées précédemment à quelques millièmes d'unité pH près. Le pK_{BPB} à 25°C reporté dans le Tableau 3.9 (3,839), a été recalculé avec la « relation empirique ». La corrélation la plus proche des points expérimentaux est celle obtenue pour un pK_{BPB} de 3,836 (Figure 3.17). Vu les résultats, la méthode est utilisable mais n'apporte rien de plus quant aux déterminations précédentes. Elle reste de plus peu sensible pour la détermination du pK_{BPB} .

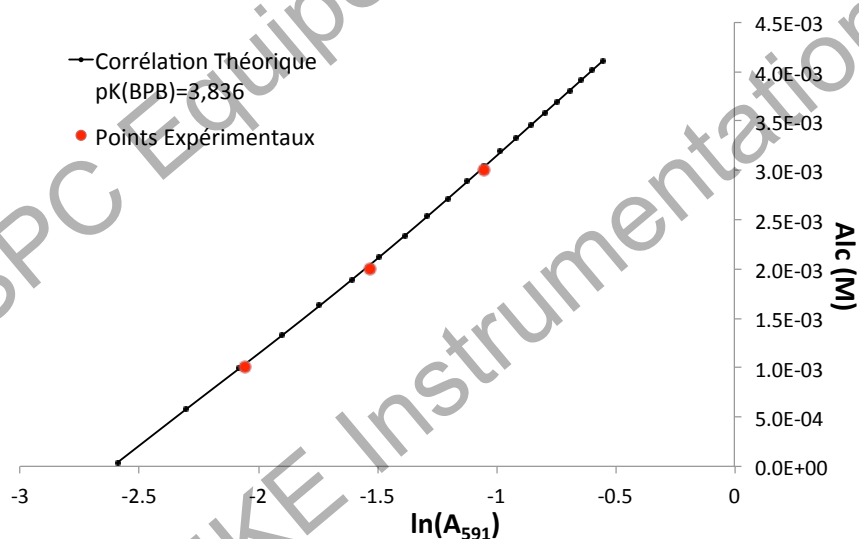


Figure 3.17 La corrélation (2.65) s'ajustant le mieux aux points expérimentaux est celle définie pour $pK_{BPB}=3,836$

Pour conclure sur ces multiples déterminations, les variations de pK_{BPB} avec la température peuvent être négligées. Dans la solution de mesure, la force ionique étant fixée par la présence de NaCl dans la CWA, les deuxième et troisième méthodes de détermination (sections 3.2.2.3.2 et 3.2.2.3.3) seront préférées.

3.3.3 Resultats Alcalinite – Evaluations Et Mise Au Point

3.3.3.1 Premières Expériences, Premiers Écueils

Tout d'abord, la CMA fonctionne parfaitement, les absorbances mesurées donc les alcalinités calculées étant très proches de celles mesurées avec la cuve, de l'ordre de quelques micromoles (Figure 3.18, données en Annexe 12). Aucune des alcalinités (calculées avec Alc₂) des solutions intermédiaires mesurées n'est considérée comme « suspectes » correspondant à un bandeau de ± 2 Ecart-Types centré sur la moyenne (Norme Afnor NF T90-210). Le Tableau 3.10 compare quelques données statistiques de la série de mesures avec la cuve et la CMA. De plus, les alcalinités théoriques, calculées on le rappelle, en ajoutant 25%, 50% et 75 % et 90% du volume équivalent déduit d'une titration préliminaire de F_{OT} (voir section 3.2.1.2.2), présentent une dérive manifeste au cours des 8 jours rendant la moyenne calculée (trait vert) peu significative. Les valeurs calculées pour le jour premier donne une idée de la justesse de la méthode : -10 μM , 17 μM et -47 μM respectivement pour les trois solutions, par ordre croissant de neutralisation.

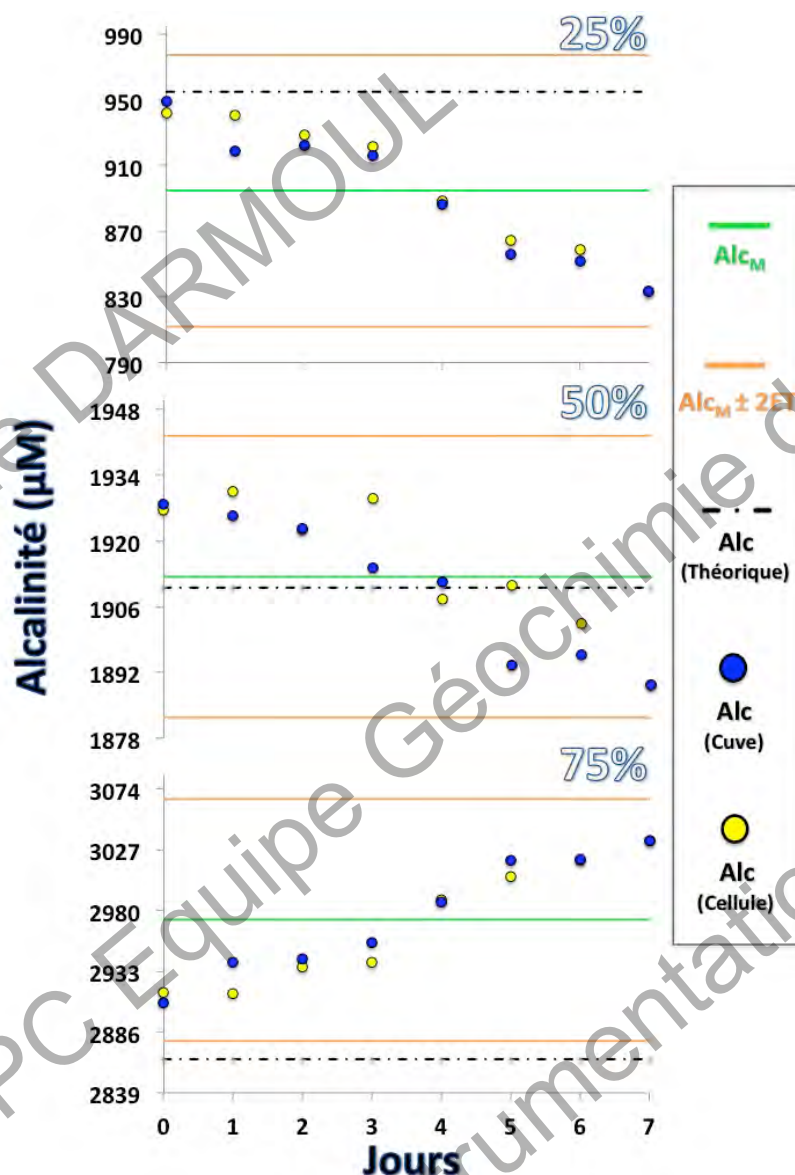


Figure 3.18 Alcalinités (Alc_2) mesurées dans la cuve et la CMA - Diagrammes de Contrôles

3.3.3.1.1 Baisse de A_{591}

On observe une dégradation importante du signal de la solution basique au cours du temps. Seule la vitesse de dégradation de la solution basique à 591 nm est importante ($-0,0059$ unités de $DO \cdot jour^{-1}$) comparé à toutes les autres solutions peu importe la longueur d'onde ($\leq 0,0009$ unités de $DO \cdot jour^{-1}$) (Figure 3.19).

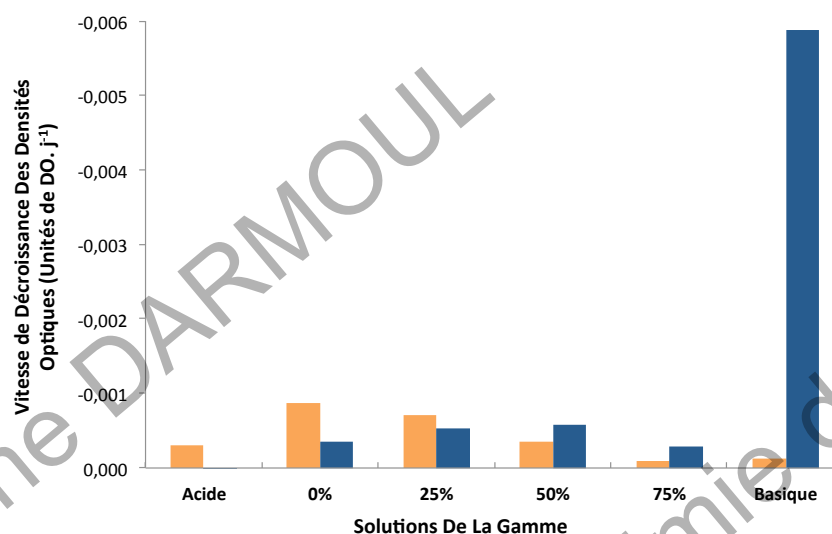


Figure 3.19 Vitesse de décroissance des deux absorbances dans les différentes solutions

3.3.3.1.2 Causes

La décroissance de l'absorbance de la solution basique peut s'expliquer par deux phénomènes, une entrée de CO_2 dans le système (acidification) ou une dégradation du colorant (ou du moins le passage de L^2 sous une forme qui n'absorbe pas à 591 nm). Dans le cas d'une variation de pH, les points basiques évolueraient sur la droite de corrélation donnée par (2.35) et déterminée le premier jour. La Figure 3.20 qui superpose les corrélations des 8 répétitions est éloquent quant aux origines de la baisse de A_{591} . Elle est due à une dégradation du colorant à pH constant, le point basique « descendant » verticalement selon l'axe des ordonnées (A_{437} constant) au fil des jours. On retrouve les faibles dégradations observées dans les autres solutions mais les deux absorbances varient ensemble et dans le même sens, signe d'une dégradation mais dans les mêmes proportions pour les deux formes (alignées sur une droite passant par l'origine), signe d'une baisse de L_T .

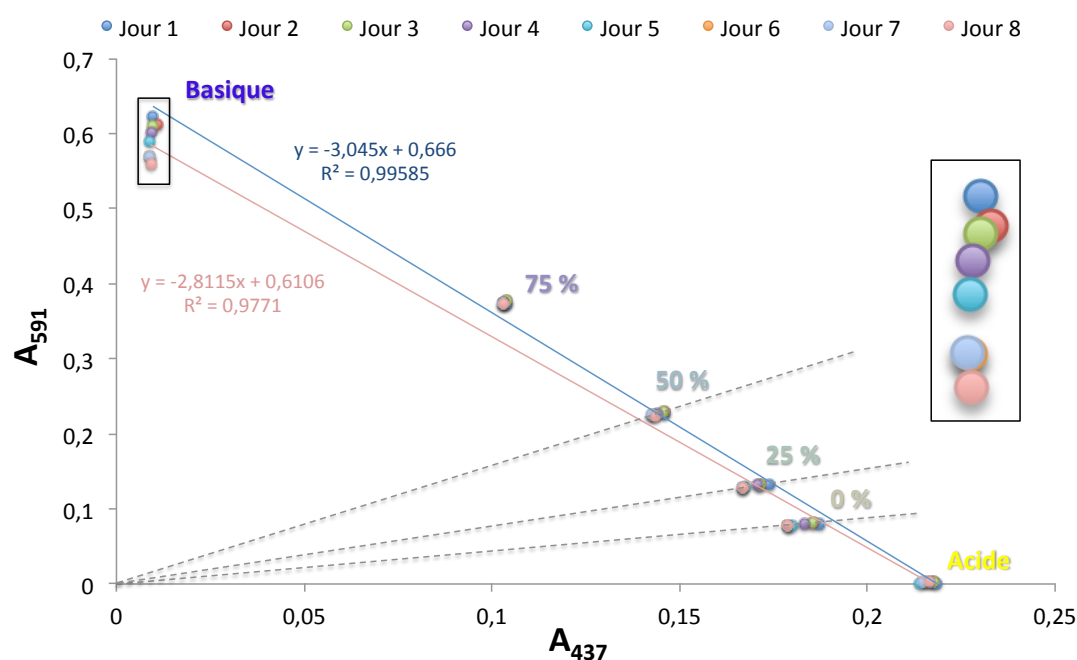


Figure 3.20 Diagramme $A_{591}=f(A_{437})$ – Les causes de la dérive

Des recherches bibliographiques ont permis d'identifier la cause de la dégradation du colorant en milieu basique (pH~12). En effet, dans ce type de milieu, les ions hydroxydes OH^- viennent se fixer sur le carbocation (positif) central du BPB (Figure 3.21) {Winans:1975ts ; Nicholson:1989gi}. $\text{L}(\text{OH})^{3-}$ formé ne possède pas les mêmes propriétés optiques que la forme L^{2-} étant (en partie du moins) transparente à 591 nm. Dans cette molécule, les électrons ne peuvent plus se délocaliser sur la molécule, la longueur d'onde d'absorption étant déplacée dans l'infra-rouge (section 2.1.1.2).

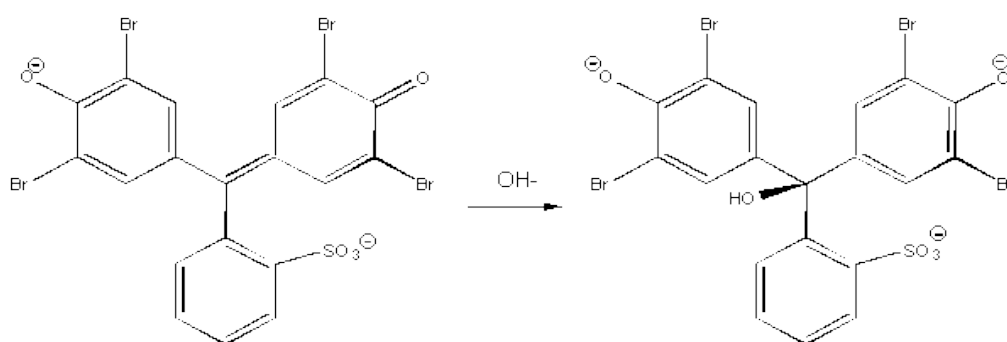


Figure 3.21 Réaction du BPB avec les ions hydroxyde OH^- donnant naissance à une espèce transparente dans le spectre visible.

3.3.3.1.3 Correction

La solution à ce problème est encore une fois trouvée dans le calcul et l'exploitation des corrélations $A_{591}=f(A_{437})$. A la manière de l'extrapolation du point acide (section 3.3.1) les quatre points intermédiaires sont utilisés pour l'extrapolation. La Figure 3.22 schématise le principe de correction sur la mesure faite le dernier jour, la différence entre les deux A_{591} étant maximale. Le point basique mesuré est corrigé en calculant d'abord $A_{437(B)}$. Cette valeur correspond à l'abscisse du point d'intersection entre la droite définie par le point basique que l'on souhaite corriger (définie par (2.57)) et la droite de calibration (définie par (2.35)) obtenue pour les quatre solutions intermédiaires.

$A_{437(B)}$ (corrigé) est donc solution de l'équation suivante (il remplace A_1'), obtenue en égalisant (2.35) et (2.57),

$$\frac{A'_1}{e_4} = -A'_1 \cdot S_a + \frac{A'_{2(B)}}{1 - e_3} \quad (3.17)$$

Il suffit ensuite de recalculer $A_{591(B)}$ avec $A_{437(B)}$ fraîchement déterminé par (3.17) via la corrélation (2.35).

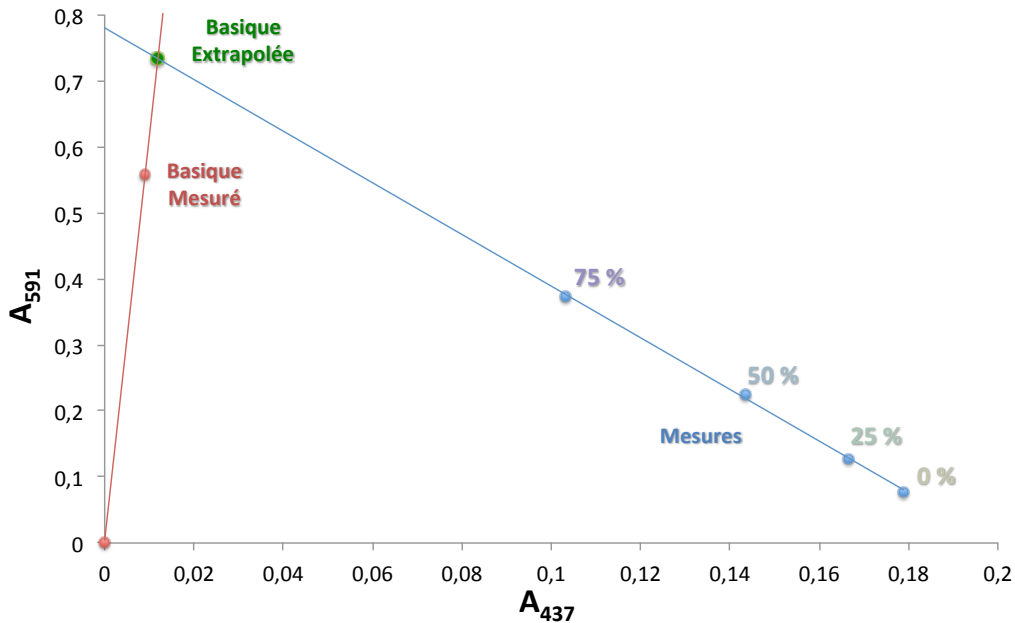


Figure 3.22 Correction du point basique avec la corrélation $A_{591}=f(A_{437})$

La correction sur le point basique permet d'éliminer l'évolution observée à l'origine (Figure 3.23, données en Annexe 12).

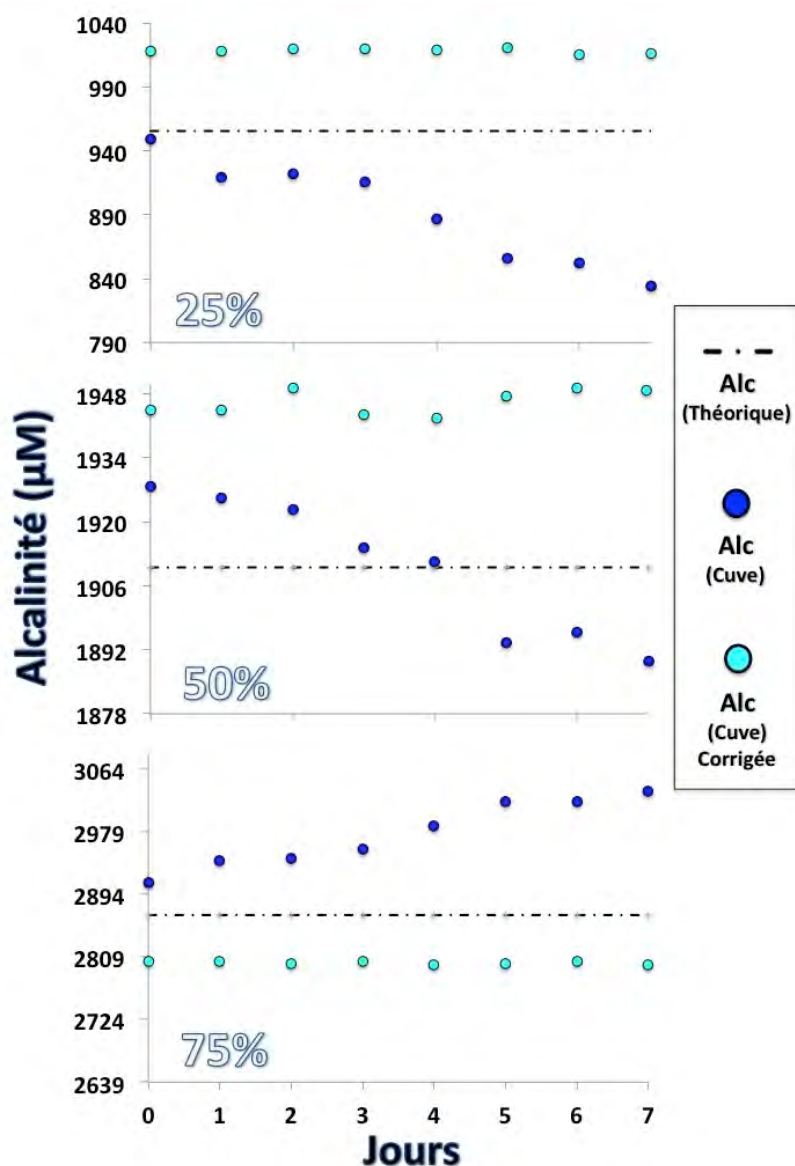


Figure 3.23 Alcalinités (Alc_2) mesurées dans la cuve et la CMA - Diagrammes de Contrôles

Les écart-types ont énormément diminués. Les erreurs relatives sont quant à elles inchangées pour la solution « 50 % » et opposées à leur valeur d'origine pour les deux autres solutions (Tableau 3.10).

		Alcalinité Théorique (μM) (Taux de Neutralisation de Fo_T)		
		955 (~25%)	1910 (~50%)	2865 (~75%)
Cuve	Alc Mesurée (μM)			
	Moyenne	892	1910	2976
	Ecart-type	38	14	43
CMA	Err. Rel.	-6,6 %	0,0 %	3,9
	Moyenne	897	1915	2969
	Ecart-type	38	14	43
Cuve (Corrigée)	Err. Rel. (%)	-6,1	0,3	3,6
	Moyenne	1018	1948	2801
	Ecart-type	2,0	3,5	2,1
	Err. Rel. (%)	6,6	2,0	-2,2

Tableau 3.10 Alcalinités (Alc_2) des solutions intermédiaires mesurées dans la cuve, la CMA et celles calculées avec le point basique corrigé (Cuve Corrigée)

La correction est efficace à ce niveau-là mais les conclusions sont différentes lorsque les absorbances sont reportées sur les diagrammes $A_{591}=f(A_{437})$ (Figure 3.24). Les corrélations du premier et du dernier jour sont reportées (en pointillés) afin de pouvoir aisément comparer l'effet de la correction.

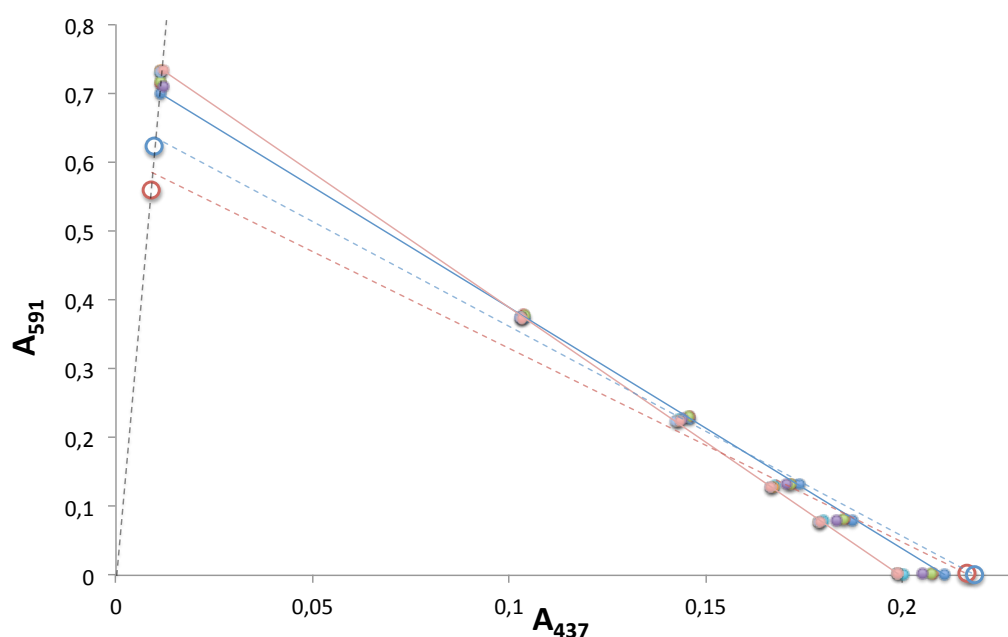


Figure 3.24 Diagramme $A_{591}=f(A_{437})$ - Figure 3.20 après la correction du point basique.

A_{591} augmente maintenant au cours du temps mais avec deux fois moins d'amplitude qu'avant (+0,003 unité de DO par jour⁻¹). Les légères diminutions de L_T mesurées dans les solutions intermédiaires entraînent une baisse de la valeur de la pente de la corrélation « réduite » utilisée pour la correction (-0,41). Ceci conduit à une extrapolation de A_{591} de plus en plus grande et de plus en plus fausse. De part la correction, les corrélations ont tourné dans le sens horaire autour d'un pivot matérialisé par le point « 50 % », le degré de rotation augmentant avec le temps.

Conclusions

Les solutions mesurées sont diluées et correspondent à celles juste avant la mesure (après injection de la CWA). Les solutions d'indicateurs ne sont jamais conservées ou utilisées sous cette forme mais sous une forme concentrée (CWA). Vu les vitesses de dégradation et le temps pour réaliser une mesure qui se chiffre en minute(s), le colorant n'aura pas le temps de se dégrader ou du moins pas assez pour affecter significativement la mesure. Cette expérience a été présentée car elle présente un aspect très didactique quant à l'utilisation de la relation linéaire entre A_{437} et A_{591} . Aussi, l'introduction de la pente de la corrélation pour la correction du point basique nous oriente vers l'utilisation de Alcs, sans que cette dernière ne soit encore conceptualisée et formulée.

Il convient donc maintenant d'utiliser les solutions concentrées, telles qu'elles seront stockées dans le futur capteur.

3.3.3.2 Seconde Étude, Justesse De La Méthode

Tout d'abord, aucune dégradation du signal n'est observé. Les résultats sont pour la plupart satisfaisants. L'erreur relative est en général inférieure à 2% et les meilleurs résultats sont obtenus pour les taux de neutralisation supérieurs à 50 % (Annexe 14). La Figure 3.25 présente ces résultats pour la poche non stérile stockée au froid. Les résultats dans les deux autres poches sont légèrement différents mais ne modifient pas les conclusions.

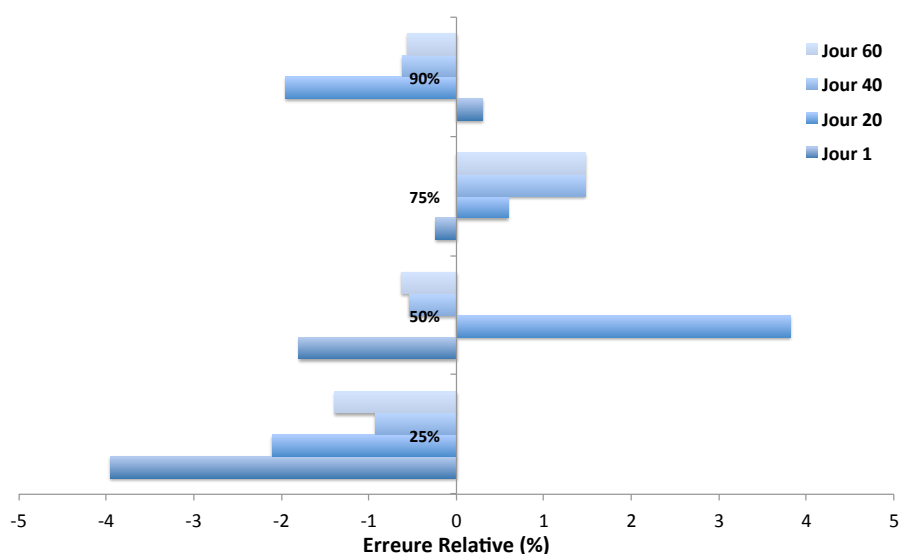


Figure 3.25 Erreur Relative (Alc_{TH} – $Alc_{mesurée}$) dans les solutions intermédiaires de la gamme pendant 2 mois

Donner une moyenne et un écart-type pour ces mesures ne paraît pas judicieux car chaque expérience était différente. Par contre, l'exploitation des différences entre les alcalinités théoriques et calculées (mesurées) paraît un moindre mal, mais cependant peu significatif à l'image du Tableau 3.11. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un taux de neutralisation de HFo de 75%.

Neutal. HFo (%)	25 %	50 %	75%	90%
$Alc_{TH} - Alc_{CM}$	35 ± 25	45 ± 48	16 ± 14	28 ± 22

Tableau 3.11 Différences (μM) entre l'alcalinité théorique (Alc_{TH}) et l'alcalinité mesurée (Alc_{CM}) en fonction du taux de neutralisation de HFo (Valeurs absolues moyennes sur les quatre répétitions et sur les trois poches)

Comme il est discuté dans l'article, les erreurs diminuent plus le taux de neutralisation augmente. En effet, dans les bas taux (25%), $[H^+]$ est grand et ces erreurs impactent fortement le résultat. Il convient donc de limiter la quantité d'HFo en excès par rapport à l'alcalinité mesurée et par conséquent, il y aura toujours un compromis à trouver entre justesse/précision de la mesure et la plage d'alcalinité mesurable souhaitée.

3.3.3.3 Eaux Minérales, L'incohérence Des Résultats Et L'introduction De Alc_s

Fo_T est déterminé précisément dans les deux CWA (titrations NaOH, n=3). Il est de $3,952.10^{-3} \pm 4.10^{-6}$ M et de $1,736.10^{-3} \pm 6.10^{-6}$ M dans CWA(evian*) et CWA(volvic), respectivement. pK_{BPB} et pK_{Fo} sont fixés à 3,838 et 3,553. Les valeurs d'alcalinité mesurées par les deux méthodes sont résumées dans le Tableau 3.12 .

	Alc - Evian* (M)	Alc – Volvic (M)
Alc - Gran (M)	$2,943.10^{-3} \pm 5.10^{-6}$	$1,225.10^{-3} \pm 4.10^{-6}$
Alc - Spectro (M)	$2,906.10^{-3} \pm 6.10^{-6}$	$1,181.10^{-3} \pm 7.10^{-6}$
Erreur (μM) – Erreur Relative (%)	37 (1,26%)	44 (3,59%)

Tableau 3.12 Eaux minérales – Alcalinités mesurées selon Alc₂ (n=10) et Gran (n=3)

Les précédentes expériences (poches) avaient permis de fixer e₂(BPB) et e₃(BPB) (Tableau 3.4) ainsi que A_{591(B)} (0,5630). C'est sur ce dernier terme qu'il existe une forte incohérence comparée aux données obtenues lors de l'analyse des eaux minérales. En effet, la mesure de A₄₃₇ et A₅₉₁ permet de recalculer A_{591(B)} en utilisant la forme simplifiée de (2.56) et en considérant e₁ négligeable. Les valeurs obtenues pour Evian et Volvic respectivement 0,6284 et 0,6277 sont très supérieures à la valeur déterminée initialement (0,5630). Il n'est pas raisonnable de se fier à ces fortes valeurs mais elles montrent le manque de cohérence entre les données de calibration et les données mesurées. Une nouvelle fois, des problèmes se font sentir sur A_{591(B)} (voir Premières Expériences) et c'est à cette occasion que l'expression Alc_s fut formulée, permettant de corriger A_{591(B)}.

A_{591(B)} (=L_T.eps(591,B)) est dépendante de la concentration de l'indicateur (volume délivré) dans la solution mesurée mais aussi de la mesure (reproductibilité du spectrophotomètre). Il est nécessaire de faire un choix quant au paramètre considéré fiable. En considérant la mesure fiable, A_{591(B)} est corrigée par une correction de L_T (hypothèse 1); si au contraire la mesure n'est pas fiable, c'est la mesure, donc eps(591,B) qui est corrigé (hypothèse 2). Une fois ce choix fait, il est alors possible de corriger A_{591(B)} et de recalculer e₂ avec les 'bons' paramètres.

Afin de corriger $A_{591(B)}$, il est nécessaire de connaître la pente S (corrélation $A_{591}=f(A_{437})$) mais aussi e_4 . Les données initiales sont reprises afin d'en tirer une pente globale moyenne calculée avec ($e_1=0$),

$$S = -3,19 \pm 0,15.$$

Un e_4 global peut aussi être calculé en utilisant,

$$e_4 = 0,016 \pm 0,001.$$

Une incertitude de 0,001 est tout à fait acceptable car les rapports d'absorbances sont définis avec une précision moindre. L'incertitude sur la pente est acceptable compte-tenu des conditions différentes chaque jour.

e_2 , noté maintenant $e_2^{(S)}$, peut maintenant être recalculé en utilisant (2.60) ($e_1=0$),

$$e_2^{(S)} = 3,02 \pm 0,01$$

L'incertitude de $e_2^{(S)}$ est deux fois moins importante que celle de son homologue calculé directement (e_2), les pentes de corrélations montrant moins de variabilité que le point basique seul.

Il serait possible de conserver cette valeur de e_4 mais l'intérêt de son utilisation réside dans sa mesure. Il est mesuré dans une solution tampon de pH 9,18 (BPB entièrement sous sa forme basique). $e_2^{(S)}$ peut être calculé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

	A_{591}'	A_{437}'	eps(437,B)	eps(591,B)	e_4	$e_2^{(S)}$
CWA(evian)	0,6202	0,0099	1039	65119	0,0159	3,0358
CWA(volvic)	0,6052	0,0095	999	63444	0,0157	3,0374

Tableau 3. Paramètres optiques dans les CWA diluées dans une solution tampon de pH 9,18 ($L_T = 9,5 \mu M$)

e_4 est dans les marges d'erreur des valeurs fixées précédemment, $e_2^{(S)}$ légèrement au-dessus. Les valeurs tirées de la reprise des calibrations initiales et la mesure sont cohérentes, donnant un $e_2^{(S)}$ de « confiance ».

Les nouvelles données de calibrations vont être utilisées pour recalculer l'alcalinité. On prendra

$$e_4 = 0,016 \quad \text{et} \quad e_2^{(S)} = 3,037$$

Aussi, on gardera pour $A_{591(B)}$ la moyenne des deux mesures :

$$A_{591(B)} = 0,6122$$

Suite à la correction, les résultats sont excellents pour l'eau d'Evian et les écarts avec la méthode de Gran ont grandement diminués (Tableau 3.13).

	Alc - Evian* (M)	Alc - Volvic (M)
Alc - Gran (μM)	2943 ± 5	1225 ± 4
Alc - Spectro (μM)	2942 ± 6	1211 ± 7
Erreur (μM) – Erreur Relative (%)	1 (-0,03%)	14 (-1,14%)

Tableau 3.13 Eaux minérales – Alcalinités recalculées suite à la correction

3.3.4 Validation De La Methode

3.3.4.1 Spectrophotometric Determination Of Alkalinity And pH In Freshwaters

Article soumis à la revue *Environmental Sciences and Technology*

(pages colorées en fin de chapitre)

Cet article a pour objet la validation de la méthode spectrophotométrique de mesure du pH et de l'alcalinité avant son adaptation dans le dispositif de mesure autonome destiné à la mesure dans le milieu naturel (Chapitre 4). N'ayant pas rencontré de difficulté de mise au point avec le pH, les quelques tests préliminaires ne sont pas reportés dans ce manuscrit. La méthode a directement été validée par la mesure de pH d'une solution synthétique (Borax/HCl) de faible force ionique. L'alcalinité à la vue des descriptions précédentes a été infiniment plus compliquée à mettre au point. Cet article est l'aboutissement de ces développements et mises au point en laboratoire. La méthode est appliquée à la mesure de l'alcalinité d'une variété d'eaux minérales avec succès. Cet article à un double intérêt : d'une part, bien sûr, poser les bases théoriques de cette nouvelle méthode de mesure de l'alcalinité mais aussi, et c'est la seconde originalité de ce projet, utiliser le couple pH-Alcalinité pour prétendre décrire le système des carbonates dans son ensemble. La méthode montre en effet des niveaux de précisions et de justesse suffisamment hauts pour permettre le suivi fin des variations du pH et de l'alcalinité dans le milieu naturel. Aussi, la fiabilité et la rapidité de la

mesure spectrophotométrique commune aux deux paramètres, auxquelles s'ajoute les traitements mathématiques correctifs du Chapitre 2, en font une méthode particulièrement adaptée à son application dans des capteurs de mesure autonomes, *in situ* et haute fréquence.

En guise d'illustration, mais n'apportant fondamentalement rien de nouveau, la validation de laboratoire est accompagnée de quelques données sur des échantillons d'eaux naturellex. Cette première mission de terrain, MAC-1 (Mission Aiguebelette Carbone, Responsable : Alexis Groleau) fut la première d'une série venant, tout au long de ces trois années de thèse ou de ce qu'il en reste²², ponctuer le travail d'intégration et d'adaptation de la méthode.

Ne perdant pas de vue l'objectif d'utiliser le couple pH-Alc pour la mesure globale du système carbonate (par calcul de pCO_2 et CID), la partie suivante établit une discussion sur l'utilisation de ce couple (en se basant sur les données de pH et d'Alcalinité reportées dans l'article) dans la distinction et l'identification des processus géochimiques influençant le système des carbonates dans le lac d'Aiguebelette, l'occasion d'exploiter les graphiques des Figure 1.5 et Figure 1.8 était trop belle ! Étant présomptueux d'intégrer ces considérations à l'article, cela est fait ici et permettra aussi une description un peu plus détaillée du site d'Aiguebelette.

3.3.4.2 Discussion Complémentaire : Calculs De La pCO_2 Et Du CID et Identification des Processus

3.3.4.3 Description Du Site

Le lac d'Aiguebelette est un lac français situé dans le département de la Savoie (45°33'N 5°48'E). Il est bordé par les communes de Aiguebelette-le-Lac, Nances, Novalaise, Saint-Alban de Montbel et Lepin-le-Lac. Situé à environ 10 km de Chambéry, le lac, avec une superficie de 5,45 km², est le cinquième lac naturel français. Bordé à l'est par la Chaîne de l'Épine qui culmine avec le Mont Grelle à 1 425 mètres et à l'ouest par le Mont Tournier, sa profondeur maximale est de 71 mètres, pour une moyenne de 30 m et un volume total de

²² Nous sommes en Juillet 2010, la thèse ayant commencée en Mars 2009, la moitié de la thèse est quasiment écoulé

0,166 km³. Sa forme est celle d'un triangle rectangle dont l'angle droit serait situé au Sud-Est.

Figure 3.26 Lac D'Aiguebelette (Vue Satellite). Situation géographique et point de prélèvement (Image Google Earth)



Tout comme le lac du Bourget son voisin, la bathymétrie est très abrupte sur le flanc du chaînon de l'Épine, et plus douce ailleurs. Son affluent principal est la Leysse de Novalaise, son exutoire le Tiers. Le bassin versant est d'environ 70 km² et le temps de résidence y est d'environ 3 ans. D'avril à décembre, le lac est stratifié en deux couches. D'une part l'épilimnion, couche de surface d'environ 10 m d'épaisseur, comptant pour environ un tiers du volume du lac. D'autre part, la couche profonde, l'hypolimnion. Ces deux couches n'effectuent que très peu d'échanges. Durant le printemps et l'été, l'épilimnion, dont la température augmente sous l'effet du soleil devient une zone de photosynthèse. L'hypolimnion, qui ne reçoit pas de lumière est toute l'année à une température de 5 à 6 °C. Pendant l'hiver, l'épilimnion se refroidit suffisamment pour atteindre la température des eaux profondes et ainsi se mélanger avec ces dernières.

En guise d'illustration quelques photos de la mission en Figure 3.27.



Figure 3.27 MAC-1, photos

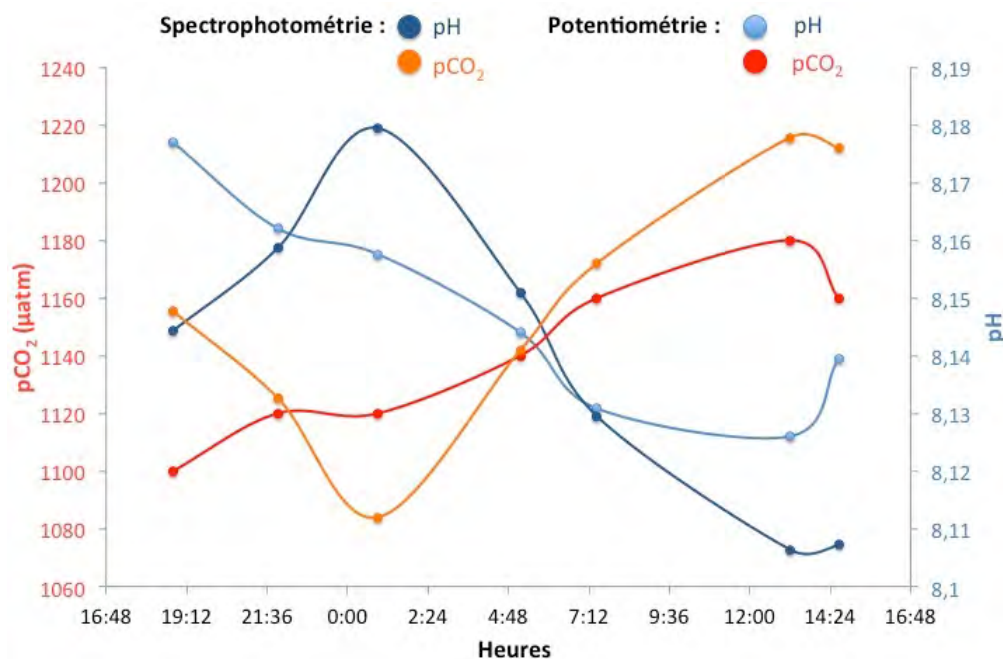
3.3.4.4 Identification des Processus

Deux sets de valeurs pH et Alc sont disponibles, le set « spectrophotométrique » et le set « potentiométrique » (électrode et méthode de Gran) (voir article). Le CID est calculé par (A.4) et la pCO₂ par (A.5) (Annexe 3). Les lois de variation en température et en force ionique de K₁ et K₂ sont tirées de {Stumm:1996ud} et de {Bates:1973tx}. La pCO₂ atmosphérique utilisée pour le calcul est prise égale à 380 ppm. Pour calculer la force ionique une relation empirique est utilisée reliant la conductivité spécifique à 25°C (mesurée pendant le cycle avec la SeaBird) et la force ionique : $I(M)=1,9 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma$ (μS.cm⁻¹) (Florian Ferec, communication personnelle). Les valeurs de pCO₂ et CID calculées par les deux méthodes sont très proches (Tableau 3.14), les mesures spectrophotométriques étant en très bon accord avec les méthodes potentiométriques classiques (article) et en particulier le pH qui est particulièrement influent sur le calcul de ces deux paramètres complémentaires contrairement à l'alcalinité.

Heures (n° d'échantillon)	Spectrophotométrie		Potentiométrie	
	pCO ₂ (μatm)	CID (μM)	pCO ₂ (μatm)	CID (μM)
18 :47 (1)	1214	2568	1148	2588
21 :55 (2)	1184	2582	1177	2583
0 :54 (3)	1175	2566	1219	2554
5 :09 (4)	1148	2569	1162	2605
7 :27 (5)	1122	2568	1119	2597
13 :13 (6)	1112	2566	1073	2579
14 :39 (7)	1139	2569	1074	2572

Tableau 3.14 pCO₂ et CID calculés à partir des données de pH et d'Alc acquises durant MAC-1 par les méthodes spectrophotométriques et potentiométriques.

Le driver principal de la pCO₂ est le pH. En guise d'illustration, la Figure 3.28 montre les variations des deux grandeurs. Elles montrent nettement que la nuit, la production de CO₂ (respiration) n'est pas éliminé par la photosynthèse, acidifiant donc l'eau.

Figure 3.28 Anti-corrélation du pH et de la pCO₂ associée

Le CID est quant à lui très stable au cours du temps et est environ égal à $2,6 \cdot 10^{-3}$ M. On peut exploiter ces données de manière intégrée dans un digramme CID-Alc présenté initialement dans la Figure 1.5 afin d'observer quels processus dominant dans le lac (Figure 3.29). La corrélation tirées des données potentiométrique n'est pas exploitable, étant définie par un seul point (2). La pente décrite par les données spectrophotométriques (1,03), indiquerait une part égale entre deux processus : d'une part la précipitation/dissolution de calcite (pente 2) et d'autre part les processus de photosynthèse/respiration (pente 0,14) et de dissolution/dégazage (pente 0).

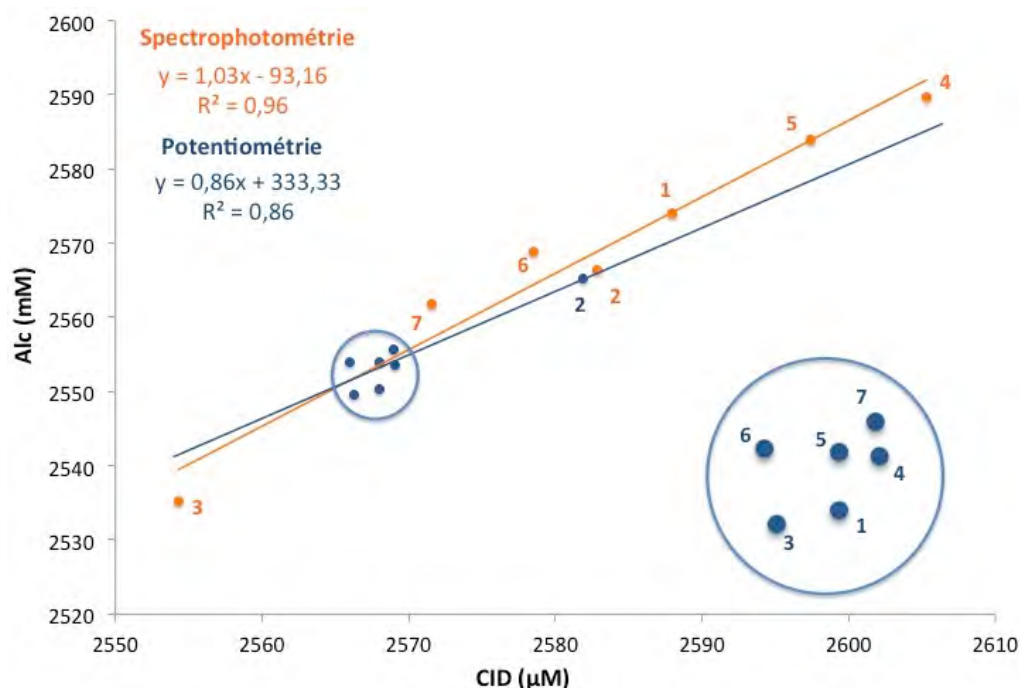


Figure 3.29 MAC-1 - Diagramme CID-Alc pour les eaux d'Aiguebelette. Les étiquettes permettent de suivre l'évolution chronologique des deux grandeurs

Je me suis d'abord félicité de cette pente très proche de l'unité, confirmant des travaux antérieurs {Groleau:2000to} et ce pour des variations d'alcalinité de seulement quelques pourcents. Est ce un grand coup de chance ou cette corrélation signifie bien quelque chose au niveau géochimique ? La réalité me rattrapa rapidement, par l'examen des données dans des digrammes pH-Alc, dont l'utilité est discutée dans le premier chapitre (Figure 3.30). Au moins pour les eaux de type Aiguebelette, l'utilisation du couple pH-Alc est excellente pour distinguer les processus, un $\Delta\text{CID}/\Delta\text{Alc} = 1$ (échanges de CO_2) n'entraîne que de très faibles variations de pH alors que toutes les autres valeurs de $\Delta\text{CID}/\Delta\text{Alc}$ conduisent à de grandes variations²³. Les points sont assez rapprochés et on ne peut tirer aucune conclusion quant au processus dans le lac, si ce n'est que la tendance à la variation de pH est supérieure à celle de l'Alc. Aussi, ces données donnent une indication mais pas une démonstration que les processus déterminants sont la photosynthèse/respiration et l'échange de CO_2 (répartition relativement verticale). Enfin, les variations de température entre le jour et la nuit (seulement un seul degré, les températures étaient anormalement hautes ces 14 et 15

²³ Deux droites sont ajoutées sur la figure. $\Delta\text{CID}/\Delta\text{Alc} = 0,5$ (courbe violette) et $\Delta\text{CID}/\Delta\text{Alc} = 1,5$ (courbe turquoise). Ils correspondent à la contribution simultanée de plusieurs processus.

juillet 2010 sur le lac) entraîne une légère incertitude sur la mesure du pH qui est inférieure à l'incertitude expérimentale et ne gêne par conséquent aucunement les discussions.

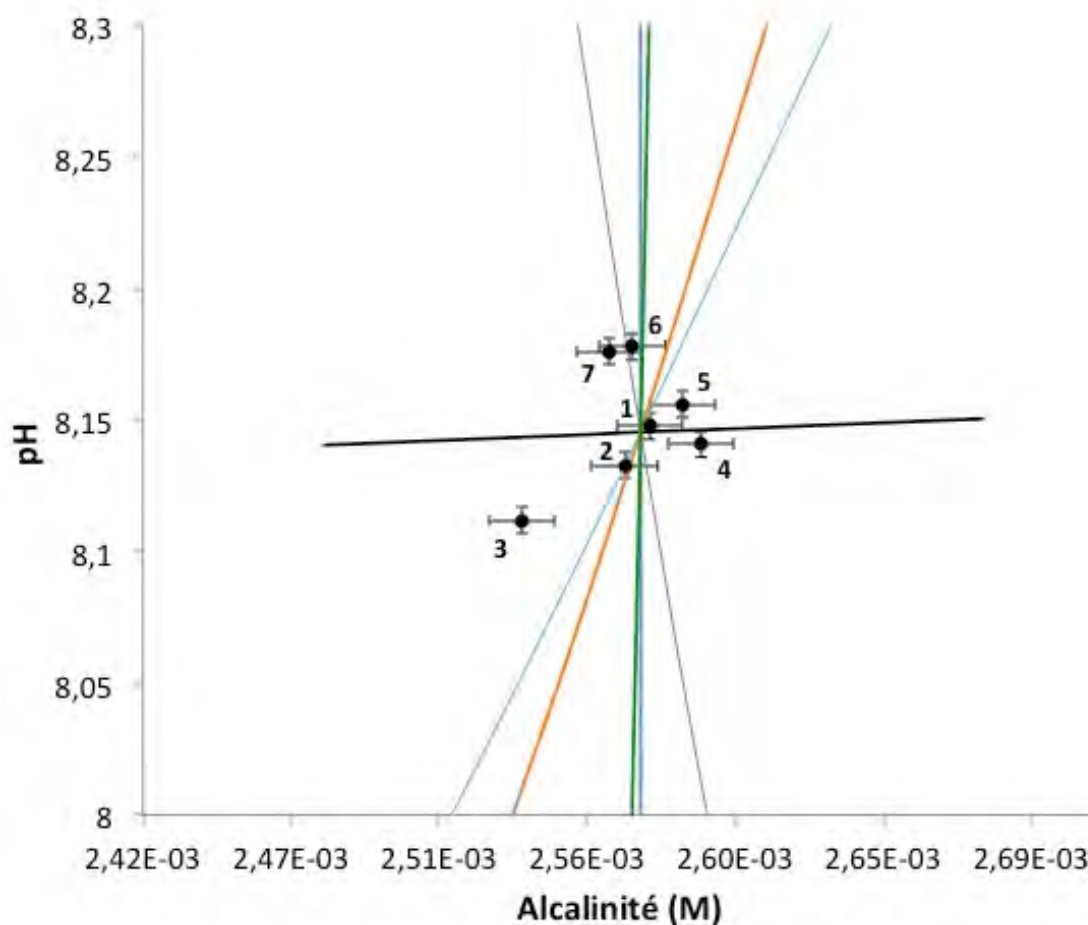


Figure 3.30 MAC-1 – Diagramme pH-Alc pour les eaux d'Aiguebelette (spectrophotométrie). Barres d'erreur de 10 μ M sur l'Alc et 0,005 unité sur le pH.

Spectrophotometric determination of alkalinity and pH in freshwaters

Yacine Darmoul, Alexis Groleau, Marc F. Benedetti

*Gil Michard, Olivier Lopez and François Prevot**

Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, UMR 7154

CNRS, F-75013 Paris, France

ABSTRACT

A new spectrophotometric method for the determination of alkalinity (Alk) in freshwaters is proposed. The basic species taken into account in the Alk are neutralized by a weak acid (formic acid) mixed with a pH sensitive dye, the bromophenol blue (BPB). Alk is then expressed as a function of the absorbance ratios, the dye optical parameters and the thermodynamic dissociation constants of the formic acid and the BPB. With the aim of *in-situ* high frequency sensor development to assess the freshwaters whole carbonate system with the pH-Alk couple, the spectrophotometric measurement of pH using cresol red (CR) is additionally described. Spectrophotometric laboratory pH and Alk measurements have an averaged reproducibility of ± 0.005 pH unit ($N = 10$) and $\pm 7 \mu\text{M}$ ($N = 30$), respectively. Field measurements of both parameters in a lake water (Alk $\sim 2500 \mu\text{M}$ and pH ~ 8.1) show that spectrophotometric pH and Alk measurements are able to highlight very small temporal variations occurring in freshwaters and have a much faster response than the classically used electrode. The method provides a strong theoretical basis for its future use as an *in-situ* and semi-continuous high frequency sensor.

MANUSCRIPT TEXT

INTRODUCTION

Carbon (C) is involved in industrial, geological, climatic and biological processes. The study of the carbon cycle is therefore a complex topic. The different compartments of the hydrosphere are major sinks or sources of CO_2 and the role of freshwaters in the global carbon cycle has been recently reevaluated as substantial (1). Freshwaters shows variations of the carbonate system variables at hourly time scales and in a larger range compared to

seawater (2). A key requirement for the carbonate system studies is the necessity of accurate, *in situ*, high frequency measurements that would provide data with suitable spatial and temporal resolutions to enlighten the processes affecting the carbon cycle. For this purpose, spectrophotometry, using sulphonephthalein indicators is a method that offers many advantages over potentiometry (3).

Spectrophotometric pH measurements were initially introduced for seawater (4) and were revisited for freshwaters applications (5, 6, 7). In our knowledge, only two *in situ* systems, designed for freshwaters were previously presented. The first system uses fiber-optic flow cell technology. With a precision of ± 0.004 pH unit, the *in situ* accuracy, based on comparison with laboratory spectrophotometric pH measurements, was -0.003 pH unit ($N=16$) during a 8 days deployment in a river (8). The second system uses a PEEK cell and the reported precision is 0.0014 pH unit (2). Additionally, for more than 24 hours, the measurement frequency was 0.5 Hz.

The spectrophotometric measurement of seawater alkalinity (Alk) has been initially proposed by Breland and Byrne (9) as an adaptation of the Culberson et al. single-step potentiometric procedure (10) and provides Alk values precise to ± 2 μM . More recently, a tracer-monitored *in situ* titration system using dye indicator and designed for seawater (11) shows the same precision and an accuracy of ± 4 μM for Alk ranging from 2100 to 2500 μM . Another system, which uses rapid scan array spectrophotometers, allows the acid addition process to be continuously monitored and diminishes considerably the excess acid term (12). The reported precision and accuracy are on the order of 0.3 mol.kg^{-1} and within 0.3 - 0.9 mol.kg^{-1} , respectively. Finally, Byrne et al. (13) propose a method of measuring surface ocean Alk using liquid core waveguide technology. Concerning the *in situ* use, shipboard techniques combining complex automated fluidic design with frequent calibrations achieve accuracy better than 0.1% . For freshwaters, where Alk can be highly variable, a method using a weak acid ($\text{p}K_{\text{a}} \sim 4$) and bromophenol blue (BPB) was previously proposed (14) and adapted for marine pore waters Alk measurements (15). The weak acid buffers the titrated solution to a narrower range of end point pH than a strong acid, (i.e. which linearly increases pH beyond the equivalent point), resulting in a wider range of working absorbance ratios, thus a larger range of Alk values (14, 15 and Supporting Information, the use of the weak acid). The agreement between these two methods and the classical Gran's potentiometric titration is

better than 1%. It should be noted that, despite using a strong acid, the Yao et al. (12) method is suitable for freshwater as well as seawater.

This paper presents a new spectrophotometric method for the determination of freshwaters Alk based on the approach initially conceived by (14). Measuring absorbances at two wavelengths, the method merely requires calibration subsequent to the characterization of each indicator's molecular properties as a function of temperature and ionic strength. With the aim of *in-situ* high frequency sensor development to assess the freshwaters carbonate system with simultaneous measurement of pH-Alk couple, spectrophotometric measurement of pH using cresol red (CR) is additionally described.

THEORETICAL BASIS

Spectrophotometric pH Measurement

The method is based upon the equilibrium reaction of a pH indicator dye, usually a diprotic sulphonephthalein (denoted as H_2L) or its sodium salt. Within the explored pH range, the indicator exists in solution solely as HL^- and L^{2-} . In this work, CR is used as the most appropriate indicator for freshwaters ($pK_{(CR)} \sim 8.4$). To the human eye, CR as HL^- and as L^{2-} forms appears yellow and purple, respectively. Two wavelengths are used: 434 nm and 572 nm. They were determined from full absorbance spectra and correspond to the maxima absorbance of CR acid and basic forms, respectively. Spectrophotometric pH expression has been formulated by Clayton and Byrne (4) as:

$$pH = pK_{(CR)} + \log[(R_{(CR)} - e_{1(CR)})/(e_{2(CR)} - R_{(CR)} e_{3(CR)})] \quad (1)$$

where $pK_{(CR)} = -\log K_{(CR)}$ with $K_{(CR)}$ the CR mixed dissociation constant ($K_{(CR)} = [L^{2-}][H^+]/[HL^-]$), $R_{(CR)}$ the indicator absorbances ratio at the maxima absorbances wavelengths of the basic and acid forms, respectively ($R_{(CR)} = A_{572}/A_{434}$), $e_{1(CR)} = \varepsilon_{572}^{HL}/\varepsilon_{434}^{HL}$, $e_{2(CR)} = \varepsilon_{572}^L/\varepsilon_{434}^{HL}$ and $e_{3(CR)} = \varepsilon_{434}^L/\varepsilon_{434}^{HL}$ the CR molar absorbance coefficients ratios with, ε_i^j the molar absorption coefficients of species j (HL and L for the acid and basic form respectively) at the wavelength i .

Spectrophotometric Alkalinity Measurement

Alk measurement are made by mixing a volume v_a of a colored weak acid with a volume v_e of a sample. During this end point titration, the weak acid neutralizes all the basic species

corresponding to the Alk in the sample. The color of the solution changes depending on the amount of neutralized proton acceptors. Hence, this color change is quantified by an absorbance measurement and then, Alk calculated.

A mixture of formic acid (HFO) and BPB whose dissociation constant is close to that of HFO ($pK_{(BPB)} \sim 3.8$), is used as the colored weak acid, denoted CWA. Only the second acidity of BPB is considered. To the human eye, BPB as HL^- form appears yellow and blue-purple as L^{2-} .

Beer Lambert's law can be written for BPB:

$$A_{437} = \varepsilon_{437}^{HL} [HL^-] + \varepsilon_{437}^L [L^{2-}] \quad (2)$$

$$A_{591} = \varepsilon_{591}^{HL} [HL^-] + \varepsilon_{591}^L [L^{2-}] \quad (3)$$

with A_i , absorbances at wavelength i (normalized to a 1 cm pathlength) and ε_i^j the molar absorption coefficients of species j (HL^- and L^{2-} for the acid and basic forms, respectively) at the wavelength i . Two working wavelengths are chosen: 437 nm and 591 nm, determined from full absorbance spectra and corresponding to the wavelength of the maxima absorbance of the acid and basic forms of BPB, respectively.

Alk is a form of mass-conservation relationship for hydrogen ion and is defined as: "The number of moles of hydrogen ion equivalent to the excess of proton acceptors (bases formed from weak acids with a dissociation constant $K \leq 10^{-4.5}$, at 25°C and zero ionic strength) over proton donors (acids with $K > 10^{-4.5}$) in one kilogram of sample" (16). For example, if the orthophosphate weak acid system is present in solution, Alk expression take account of only PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} species and not $H_2PO_4^-$ (its equivalence point is close to 1.5 pH unit). In most natural freshwaters, acid-base systems other than aqueous carbonate can often be neglected (17). In this regard, during the mixing of CWA and a water sample, following reactions occurs:



with Fo^- the formate ions, the conjugate base of HFO. Other basic species, such as CO_3^{2-} , $H_3SiO_4^-$ or HPO_4^{2-} , are neutralized together with HCO_3^- since their dissociation constant are smaller than the first dissociation constant of $H_2CO_3^*$.

In the same way, HCO_3^- reacts with BPB as



After equilibration, Alk can be expressed as:

$$(v_e/(v_e+v_a))Alk = [Fo^-] + [L^{2-}] - [H^+] \quad (6)$$

The innovation in the theoretical development part is to express the three concentrations of eq 6 with indicator optical parameters, thermodynamic constants and measured absorbances values, finally leading to the generic eq 16.

(i) $[H^+]$: The theoretical basis established previously for pH still holds using BPB optical parameters instead of CR ones. Using eq 1, (H^+) becomes:

$$(H^+) = K_{(BPB)} / [(R_{(BPB)} - e_{1(BPB)})/(e_{2(BPB)} - R_{(BPB)} e_{3(BPB)})] \quad (7)$$

where $K_{(BPB)}$ is the BPB mixed dissociation constant ($K_{(BPB)} = [L^{2-}][H^+]/[HL^-]$ and $pK_{(BPB)} = -\log K_{(BPB)}$), $R_{(BPB)}$ the indicator absorbances ratio at the maxima absorbances wavelengths of the acid and basic forms respectively (i.e. $R_{(BPB)} = A_{591}/A_{437}$), $e_{1(BPB)} = \varepsilon_{591}^{HL}/\varepsilon_{437}^{HL}$, $e_{2(BPB)} = \varepsilon_{591}^L/\varepsilon_{437}^{HL}$ and $e_{3(BPB)} = \varepsilon_{437}^L/\varepsilon_{437}^{HL}$ the BPB molar absorption coefficients ratios. As a convenient abbreviation, the term $(R_{(BPB)} - e_{1(BPB)})/(e_{2(BPB)} - R_{(BPB)} e_{3(BPB)})$, representing $[L^{2-}]/[HL^-]$ optical measurement, is noted as the variable D_R (for Dye Ratio).

(ii) $[L^{2-}]$: Using eqs 2 and 3, $[L^{2-}]$ optical expression in an ordinary solution can be written as:

$$[L^{2-}] = (A_{591} \varepsilon_{437}^{HL} - A_{437} \varepsilon_{591}^{HL}) / (\varepsilon_{591}^L \varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{591}^{HL} \varepsilon_{437}^L) \quad (8)$$

(Calculations steps available in Supporting Information, linearization)

(iii) $[Fo^-]$: To calculate $[Fo^-]$, we use the fact that the Fo_T/L_T ratio remains constant with

$$Fo_T = [HFO] + [Fo^-] \quad (9)$$

the total concentration of HFO and

$$L_T = [HL^-] + [L^{2-}] \quad (10)$$

the total concentration of the dye (BPB).

Combining eqs 9 and 10 with the acid/base dissociation constants equations, Fo_T/L_T ratio becomes

$$Fo_T/L_T = ([Fo^-]/[L^{2-}]) \{ (1 + ((H^+)/K_{(Fo)})) / (1 + ((H^+)/K_{(BPB)})) \} \quad (11)$$

where $K_{(Fo)}$ is the formic acid dissociation constant ($K_{(Fo)} = [Fo^-](H^+)/[HFO]$ and $pK_{(Fo)} = -\log K_{(Fo)}$).

Introducing eq 7 in eq 11 and after reorganization, $[Fo^-]$ can be calculated from:

$$[Fo^-] = (Fo_T [L^{2-}] / L_T) \{ (1 + 1/D_R) / (1 + (\alpha / D_R)) \} \quad (12)$$

where α represent the $K_{(BPB)}/K_{(Fo)}$ ratio.

Fo_T is deduced from a preliminary and carefully performed titration.

The dye may not be totally pure and its dissolution could be incomplete. L_T is therefore not accurately known from the solution preparation. L_T is determined by an absorbance measurement under conditions where the dye is only under its basic form L^{2-} (pH = 12 ensures this condition, $pK_{(BPB)} = 3.9$). The absorbances measured at 437 nm and 591 nm under this condition (denoted as $A_{437(B)}$ and $A_{591(B)}$, respectively), allow the calculation of the total concentration of the dye with the following expression (based on eq 8) :

$$L_T = (A_{591(B)} \varepsilon_{437}^{HL} - A_{437(B)} \varepsilon_{591}^{HL}) / (\varepsilon_{591}^L \varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{591}^{HL} \varepsilon_{437}^L) \quad (13)$$

Dividing eq 8 by eq 13 leads to $[L^{2-}]/L_T$ expression:

$$[L^{2-}]/L_T = (A_{591} - A_{437} e_{1(BPB)}) / (A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)}) \quad (14)$$

Combining eq 14 into eq 12 leads to $[Fo^-]$ final expression:

$$[Fo^-] = \Phi_{CWA} (A_{591} - A_{437} e_{1(BPB)}) \{ (1 + 1/D_R) / [1 + (\alpha/D_R)] \} \quad (15)$$

where $\Phi_{CWA} = Fo_T / (A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)})$, a constant term independent of the CWA dilution.

Combining eqs 7, 8, 15 in eq 6, leads to the Alk expression:

$$\begin{aligned} Alk = & [\Phi_{CWA} (A_{591} - A_{437} e_{1(BPB)}) \{ (1 + 1/D_R) / (1 + (\alpha/D_R)) \} \\ & + \{ (A_{591} \varepsilon_{437}^{HL} - A_{437} \varepsilon_{591}^{HL}) / (\varepsilon_{591}^L \varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{591}^{HL} \varepsilon_{437}^L) \} \\ & - (K_{(BPB)}/D_R)] \{ (v_e + v_a) / v_e \} \end{aligned} \quad (16)$$

(iv) After the reaction between CWA and the water sample, bicarbonates ions can remain in the solution after titration, denoted as $[HCO_3^-]_R$. To estimate $[HCO_3^-]_R$ and take it into account in Alk calculation we assume the approximation depicted below.

At pH < 4, $[HCO_3^-] = (DIC \times K_1)/(H^+)$ with K_1 the first dissociation constant of $H_2CO_3^*$ and DIC, the dissolved inorganic carbon representing the sum of dissolved inorganic species of carbon. In most freshwaters, the carbonate system is predominant, thus Alk and DIC are very close (18). Using eq 7 for (H^+) , $[HCO_3^-]_R$ can be calculated by

$$[HCO_3^-]_R = (Alk \times K_1) / (K_{(BPB)}/D_R) \quad (17)$$

In special cases, where DIC and Alk are significantly different (more than 5 %), the simultaneous measurement of pH allows to estimate the DIC/Alk ratio (18).

$[HCO_3^-]_R$ is thus a function of Alk (calculated by eq 16). A corrective term is thus applied to this expression leading to the final Alk expression (denoted as Alk') where bicarbonates ions remains in the solution after titration are taken into account:

$$\text{Alk}' = \text{Alk} \{1 + (K_1 D_R / K_{(\text{BPB})})\} \quad (18)$$

EXPERIMENTAL SECTION

Spectrophotometric Measurement

All absorbances measurements were performed using a UV-VIS scanning spectrophotometer (Evolution 600, ThermoScientific). The pathlength of the cuvetts (110 OS, Hellma) was equal to 10 mm and 20 mm for pH and Alk measurements, respectively. Absorbances were recorded with reference to a mean of 3 blanks (sample without reagent) at 434 and 572 nm (pH) and at 437 and 591 nm (Alk). CR and BPB are non-absorbing at 720 nm and 810 nm, respectively and the readings at these wavelengths were subtracted from the two others measurements to account for offsets due to positioning of the cell (6) and instrumental drift (19). Finally, the pathlength was normalized to 10 mm. The compartment containing the cuvet was thermostated with a Peltier controller (ThermoScientific) and a circulated bath (EZ Cooler 80, ThermoScientific). The temperature measurements were performed with a thermistor immersed in the cuvet and connected to a multimeter. The accuracy of the temperature measurements was $\pm 0.01^\circ\text{C}$ between 5 and 40°C .

Indicators solutions

CR solutions were prepared from the 95% pure Na salt of CR (Aldrich, 62625-29-0). pH measurements were performed with a 501 μM CR solution, prepared gravimetrically in milliQ water. Alk measurements were performed with a colored weak acid solution (CWA) containing HFo made from a 99% pure solution (Merk, 64-18-6), 200 μM of BPB prepared from the Na salt (Merk, 34725-61-6) and 2 M of 99% pure NaCl salt (VWR, 7647-14-5) prepared gravimetrically in milliQ water. For calibration experiments, Fo_T in the CWA solution was 80.28 mM, for mineral waters measurements 103.78 mM and for field measurements 82.99 mM.

Optical parameters

(i) CR molar absorbance coefficients were determined at 434 nm and 572 nm. A 0.01 M NaOH solution was used for the determination of the molar absorbance coefficients of the CR basic form (L^2). A commercial buffer solution with pH of 4.00 at 20°C (VWR) was used for the determination of the molar absorbance coefficients of the acid form (HL^-).

(ii) First and foremost, Fo_T must be measured accurately by a potentiometric titration. The CWA was diluted twenty times in milliQ water and a 50 mL aliquot of the diluted CWA solution was titrated with a freshly prepared 0.1 M NaOH solution (Titrisol NaOH, Merk). From HFO titration end point volume, the added volumes corresponding to 25%, 50%, 75% and 90% of HFO neutralization were deduced. These volumes are added to separate aliquots (50 mL) of the diluted solution. Three additional solutions were prepared: the starting one made of the diluted solution without NaOH, a solution obtained by continuing the titration beyond the end point and a starting solution containing 5% of 1M HCl solution. Molar absorbance coefficients of the two indicator species were determined in the last two solutions. Titrations were performed with an automatic titrator (809 Titrand, Metrohm) and hydrogen ions selective glass electrode (Aquatrode+, Metrohm). The calibration of the glass electrode was made with two commercial pH buffers from Metrohm (4.00 ± 0.02 and 7.00 ± 0.02 at 25°C).

Indicators pK_a 's

(i) For freshwaters, the pH scale is an activity scale (with reference to the infinite dilution) and pK_a 's depend on temperature and ionic strength (I). $pK_{(CR)}$ was initially identified by French et al. (6) at a ionic strength of about 0.01 M ($86.95 \text{ mmol.kg}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ and $3.043 \text{ mmol.kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$). $pK_{(CR)}$ was determined here as a function of ionic strength and temperature. A standard buffer borate solution (Schott Gerate, pH = 9.180 at 25°C , $I = 0.02 \text{ M}$) was used because its pH value is close enough to the $pK_{(CR)}$ value. $pK_{(CR)}$ ionic strength dependence measurements were performed by successive dilutions of the borate solution in the range 0.5–20 mM. First, pH of the diluted borate solutions must be estimated because of variations of activity coefficient values during dilution. Then, introducing CR, spectrophotometric measurements allowed $pK_{(CR)}$ calculation as a function of ionic strength. Finally, $pK_{(CR)}$ temperature dependence at zero ionic strength was determined between 10 and 25°C .

(ii) Two dissociation constants ($K_{(BPB)}$ and the ratio $\alpha = K_{(BPB)}/K_{(Fo)}$) are needed in eq 18. To determine $K_{(BPB)}$, we use the fact that α is constant at a given temperature and ionic strength.

While breaking up the ratio we have:

$$\alpha = ([L^{2-}]/[HL^-])([HFO]/[Fo^-]) \quad (19)$$

$[L^{2-}]/[HL^-]$ ratio is deduced from absorbance measurement and is equal to D_R .

$[HFO]/[Fo^-]$ ratio is calculated with the titration data and the $K_{(Fo)}$ K_{HFO/Fo^-} value taken from the literature. In the molality scale, $pK_{(Fo)}$ is equal to 3.533 at 25°C in a $0.1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ KCl}$ solution

(20). $pK_{(Fo)}$ values as a function of temperature (T in K) were calculated using, for a molarity of 0.1 M, the following law: $pK_{(Fo)} = 0.014 T + (1278.3/T) - 4.9285$ from (21). $pK_{(BPB)}$ can be determined using eq 19, α value and $pK_{(Fo)}$ since:

$$pK_{(BPB)} = pK_{(Fo)} - \log(\alpha) \quad (20)$$

As α depends on $pK_{(BPB)}$, we proceed in a simple iterative way to obtain the $pK_{(BPB)}$ value. Calculations were made manually using a spreadsheet. $pK_{(BPB)}$ values converged quickly and only two or three iterations were necessary. $pK_{(BPB)}$ temperature dependence was determined between 15–40°C. Incidentally, only $pK_{(Fo)}$ and $pK_{(BPB)}$ temperature dependences are needed because I is buffered by NaCl (0.1 M) when CWA is diluted in the sample.

Laboratory tests

(i) The evaluation of spectrophotometric pH measurements was performed in a modified, low ionic strength ($I \sim 0.012$ M) pH buffer made of 5 mM $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (from a 10 mM standard buffer borate solution, Riedel-de Haën) and 7.88 mM HCl (22). Assuming thermodynamic equilibrium, the graphical method of Sillen (23), was used to calculate the pH of the prepared solution. The system is assumed to be in equilibrium with atmospheric pCO_2 . Activities and temperature dependence of all the species were taken in account. The calculated pH was 8.329 at 25°C, close to a typical carbonated freshwater. During laboratory tests ($N = 10$), the “sample” was kept at room temperature (between 24.8–25.8°C over a 4-hours period). The equilibrium model predicts that this range of temperature would result in a pH change from 8.329 to 8.331. Moreover, uncertainties on pK_a 's (arbitrarily fixed at ± 0.005 pH unit) and uncertainties on buffer preparation (fixed at $\pm 5 \mu M$) lead to an envelope of ± 0.014 pH unit. Potentiometric measurements were made using a pH glass electrode (Aquatrode+, Metrohm), preliminary calibrated before the experiment using standard pH buffers (4.00 ± 0.02 and 7.00 ± 0.02 at 25°C). The glass electrode remained immersed in the sample during all the experiment to minimize perturbations. Addition of indicator generally alters the pH (4). This issue is solved by successive additions of the indicator and then measuring the resulting absorbance after each addition (5). The pH change occurring after an addition is constant and the extrapolation to no addition gives the sample pH. For this purpose, three aliquots of the sample, taken accurately with an automatic micropipette and containing increasing amount of CR solution (9.8, 19.2 and 28.3 μM) were analyzed on the UV-VIS scanning spectrophotometer immediately after each potentiometric measurements.

(ii) The Alk of six commercial mineral and spring waters was measured with our spectrophotometric method and by the conventional Gran's method (24). These waters have a composition close to typical carbonated freshwater and cover an alkalinity range going from to ~ 800 to $3800 \mu\text{M}$. Gran's titrations were performed with a 809 Titrando automatic titrator (Metrohm) combined with an Aquatrode+ (Metrohm) glass electrode using a 0.01 M HCl solution (Titrisol HCl, Merk). The pH at the equivalent point was calculated by a linear regression of the Gran's function. In our lab, Gran's titration is a standardized procedure. Therefore, only two titrations per water are performed with a preliminary control on a standard. Spectrophotometric measurements ($N=5$) were made by mixing 1mL of CWA with a 20 mL aliquot taken in the same sample batch used for the Gran titration. All the parameters used in eq 18 were established during the calibration step except the absorbance ratio $R_{(\text{BPB})}$ that depends of the final pH value.

Field Measurements

pH and Alk procedures depicted above were used in the field on natural samples from Aiguebelette lake (Savoy, France) with a moderate Alk ($2500 \mu\text{M}$) and a high pH (8.1). Due to high authigenic calcite precipitation rates (25) Alk and pH are expected to vary significantly over a 24-hours period. Seven discrete samples were taken 50 cm below the surface. During the sampling period, water temperature varied between 26.8 and $27.8 \text{ }^\circ\text{C}$. The specific conductivity at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (denoted as X_{25}) was $277 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Using an empirical relation with the specific conductivity at 25°C , the ionic strength was calculated at 5.3 mM ($I = 0.019 X_{25}$).

During the whole duration of the field test, a glass electrode (Ecotrode, Metrohm) connected to a portable pH meter (826, Metrohm) was immersed in the lake water. Spectrophotometric pH measurements were performed on two aliquots, taken near the immersed pH electrode. The CR concentrations were 9.8 and $19.2 \mu\text{M}$. An extrapolation to the no addition condition gives the pH of the sample. Additional potentiometric pH values were also recorded with a SeaBird probe (SBE 18 pH meter).

For Alk measurements, 200 mL of water were sampled and divided into two aliquots. One sub sample was analyzed by the conventional Gran's method, the second one by our spectrophotometric method. CWA was diluted 21-times and the mixture was measured at the three working wavelengths. The Gran's titrations were performed as described previously.

RESULTS AND DISCUSSION

Optical parameters

- (i) Optical parameters of CR values are given in Table 1. CR molar absorption coefficients have a very weak temperature dependence between 10 and 25°C (data not shown).
- (ii) Figure 1 shows a typical correlation between the absorbances values measured at 437 nm and 591 nm and was used to determine optical parameters of BPB. According to eq S8 (Supporting Information, Linearization), this function is a straight line. However, in all experiments, the point corresponding to the most acidic conditions is not aligned with the six other data points. Either the dye is not stable in strong acidic conditions, or it is partially transformed to its diacid form (H_2L), which absorbs weakly at 437 nm. By discarding this point, we achieve a better fit ($r > 0.999$) and we can identify the optical characteristics of the acid form by estimating the A_{437} of the acid point from the obtained regression and the measured A_{591} (very close to zero). Results are summarized in Table 1 (molar absorption coefficients reported in Table S1). Moreover, temperature was found to have an insignificant effect between 15 and 40°C on BPB optical parameters (data not shown).

Indicators pK_a 's

- (i) For the pK_{CR} calculation as a function of ionic strength, the extended Debye-Huckel law was used for activities coefficient determination ($\log \gamma_i = -Az_i^2I^{1/2}/(1+Ba_iI^{1/2})$ with z_i the charge of the ion i , A and B the Debye-Hückel parameters depending on temperature and solvent dielectric constant and a_i an adjustable parameter corresponding to the size of the ion). $pK_{(CR)}$ at a zero ionic strength expression is deduced from eq 1 and the absorbance measurement of CR in the diluted solutions. First, the dilution influence on pH of the borate buffer was calculated. Unknowing a_i , the product Ba_i value was estimated at 3 from the difference between the pH buffer value ($I = 0.02$) and the borate pK_a value at a zero ionic strength ($pK_{(CR)(I=0)}$). Absorbance measurement of CR in these solutions allows to fix the product Ba_i at 1.3 (data not shown). The $pK_{(CR)}$ ionic strength-dependent law can be expressed as :

$$pK_{CR} = pK_{CR(I=0)} - [3AI^{1/2}/(1 + BaI^{1/2})] \quad (21)$$

In the same way, $pK_{(CR)}$ temperature-dependent law was established by measurement of the absorbances ratio $R_{(CR)}$ in borate buffer from 10 °C to 25 °C. Knowing the pH value of the buffer and using eqs 1 and 21, $pK_{(CR)(I=0)}$ temperature dependence law can be written:

$$pK_{(CR)(I=0)} = 0.0275 T + (3140/T) - 10.379 \quad (22)$$

with T the temperature in Kelvin.

(ii) $pK_{\text{BPB}} pK_{\text{HL}^-/\text{L}^{2-}}$ results were obtained at different temperatures using eq 20. Results show that temperature changes modify marginally $pK_{\text{(BPB)}}$, preventing the establishment of a temperature dependence law (Table S2). The largest recorded variation corresponds to 0.005 pH unit that would generate an Alk variation of 7 μM for an Alk of 3000 μM . We therefore assume that $pK_{\text{(BPB)}}$ value does not vary with temperature and is equal to 3.840 in agreement with (14). All the parameters of eq 18 are now set, except $R_{\text{(BPB)}}$ that depends on the alkalinity sample value.

Laboratory tests: pH buffer solution and mineral waters Alk

(i) As stated above, pH indicators are weak acids or bases and therefore slightly change the original pH of the sample. The experimental perturbation is equal to 0.012 ± 0.003 ($N = 20$) pH unit when indicator concentration is increased by 9.8 μM . The good linear relationship between the three experimental points and the constant perturbation of the sample allows the derivation, by extrapolation, of the pH of the sample for no indicator addition. Spectrophotometric measurements (8.343 ± 0.005) were two times more precise than potentiometric measurements (8.311 ± 0.010) ($N = 10$). Contrary to the spectrophotometric measurement, it took one hour (3 firsts samples) for the electrode to reach a stable value (8.317 ± 0.003 ($N = 7$)) (Figure S1).

The detailed results are reported in Table S3. The spectrophotometric measurements are very close but systematically higher than the theoretical calculated pH (8.330 ± 0.014). The averaged difference of 0.014 ± 0.006 pH unit between the two methods is insignificant since the envelope of spectrophotometric pH (± 0.010), depending on uncertainties on pK_{CR} (arbitrarily fixed at ± 0.005) and on CR optical parameters (Table 1).

The potentiometric pH value, when stabilized, is always smaller than the theoretical pH by an average of 0.013 ± 0.004 pH unit.

(ii) The spectrophotometric Alk measurement is compared to the conventional Gran's titration for the six waters, denoted as W1 to W6 (Figure 2, Table S4). Gran's titration is slightly more precise ($\pm 1 \mu\text{M}$ in average) than spectrophotometric measurement ($\pm 7 \mu\text{M}$ in average). The agreement between spectrophotometric and potentiometric measurements increases with HFO neutralization extent (i.e. decrease of acid excess term). As soon as Alk reach 50% of Fo_T , the accuracy of the spectrophotometric method is $\pm 3.5 \mu\text{M}$ in average (W5 and W6) compared to

Gran titrations. Moreover, the precision obtained for pH end point measurement (± 0.002 on average) is better than the precision reported in the pH section. It's not surprising; it is easier to make a single reproducible adding than three for the pH measurement.

Natural freshwaters test

Surface water pH measurements in the Aiguebelette lake are shown in Figure 3 and Table S5. The portable pH meter electrode never reached a stabilized value. The offsets with Seabird values decrease in a range from 0.19 to -0.07 pH unit. Regarding the good agreement between spectrophotometric pH values and Seabird pH values (an averaged difference of 0.009 pH unit), we can affirm that the drift (0.31 pH unit per hour) is due to the typical long time electrode stabilization in low buffered waters (I is about 5 mM) therefore these pH values were unreliable. At midnight, the spectrophotometric pH records a decrease of 0.02 pH unit. This result indicates that small temporal pH variations such as the diel pH fall (CO_2 production not eliminated by photosynthesis) and the morning pH increase (resumption of photosynthesis) are not recorded by potentiometric measurement but detectable with our approach.

Alk values using spectrophotometric and potentiometric method are relatively stable along the sampling period and comprised in a range of 55 μM (Figure 4, Table S6). The averaged difference of 14 μM between the two methods is insignificant considering the uncertainty envelope of spectrophotometric Alk (± 23 μM). This range is calculated from uncertainties on $\text{p}K_{\text{BPB}}$ and α arbitrarily fixed at ± 0.005 , ± 5 μM on F_{OT} and uncertainties on BPB optical parameters (Table 1).

The somewhat poorer precision reported might be attributable in a larger part to the totally handmade procedure steps that introduce more errors than an automatic device. Preliminary tests on our pH and Alk *in-situ* sensor (under development) show that a precision better than ± 0.001 unit on pH and better than ± 2 μM on Alk can be reached by the automatic device.

To increase accuracy, care must be taken when choosing the F_{OT} value, in order to minimize the excess acid term and its associated uncertainty. The right balance between potential Alk values working range (maximized by the use of a weak acid) and the needed measurement accuracy must be found. Additionally, spectrophotometric measurement accuracy relies upon the performance of the spectrophotometer, a carefully prepared and defined indicator solution

and reliable thermodynamic constants with known temperature and ionic strength dependence.

Additionally, eq 18 contains the term Fo_T/L_T that is invariant with the CWA dilution ratio and gives an evaluation of Alk almost insensitive on the volume v_a added to the sample unlike others method using a strong acid. The weak acid choice always generates smaller uncertainties for a wide range of alkalinity than the strong acid option. For instance, a calculation shows that an uncertainty of 20% on v_a would give an uncertainty of 0.6 % on spectrophotometric Alk, while it would generate an error of 18 % if the Culberson's calculation is used (Supporting Information, the use of the weak acid). Moreover, eq S8, established during the calibration step, gives a fair estimation of L_T and therefore v_a is always known with a precision better than 4 %.

Finally, as we aim to produce an *in-situ* sensor device, a second spectrophotometric Alk expression based on the first Alk expression (eq 18) has been developed (Supporting Information, Alk^(S) Development, eq S15). This last equation involves the slope of the $A_{591}=f(A_{437})$ correlation (eq S8) and the ratio $e_{3(BPB)}/e_{2(BPB)}$. If v_a is accurately known, the use of Alk^(S) allows an optical measurement correction by recalculating for each measurement $(A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)})$. This correction is relevant because our prototype sensor uses Light-Emitting Diode, which are less efficient than the halogen lamp of a benchtop spectrophotometer. This work provide a strong theoretical basis for its future use as an *in-situ* and semi-continuous high frequency sensor, which precision and accuracy meet the requirements of scientist working on freshwaters systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the IPGP research center of CO₂ geological sequestration for its support by way of its financing “technologic research team”. Additionally, we gratefully acknowledge the support of NKE Electronics, a sensor designer and manufacturer). Yacine Darmoul received a PhD scholarship from this industrial partner within the framework of CIFRE plan.

SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE

This section contains detailed comments concerning the use of the weak acid instead of the strong acid in freshwaters, the detailed datas of the presented figures and two mathematical development. First, the linearization depicted in the Figure 1 between A_{437} and A_{591} and the

development of a second Alk expression ($\text{Alk}^{(S)}$). This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>

REFERENCES

- (1) Prairie, Y. T. Carbocentric limnology: looking back, looking forward. *Can. J.Fish.Aquat. Sci.* **2008**, *65*, 543-548.
- (2) Liu, X.; Wang, Z. A.; Byrne, R. H.; Kaltenbacher, E. A.; Bernstein, R. E. Spectrophotometric measurements of pH in-situ: laboratory and field evaluations of instrumental performance. *Environ. Sci. and Technol.* **2006**, *40*, 5036–5044.
- (3) Wang, Z. A.; Liu, X.; Byrne, R. H.; Wanninkhof, R.; Bernstein, R. E.; Kaltenbacher, E. A.; Patten, J. Simultaneous spectrophotometric flow-through measurements of pH, carbon dioxide fugacity, and total inorganic carbon in seawater. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *596*, (1), 23-36.
- (4) Clayton, T. D.; Byrne, R. H. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res. I* **1993**, *40*, (10), 2115-2129
- (5) Yao, W.; Byrne, R. H. Spectrophotometric determination of freshwater pH using bromocresol purple and phenol red. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1197-1201.
- (6) French, C. R.; Carr, J. J.; Dougherty, E. M.; Eidson, L. A. K.; Reynolds, J. C.; DeGranpre, M. D. Spectrophotometric pH measurements of freshwater. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *453*, 13-20.
- (7) Yuan, S.; DeGrandpre, M. D. Evaluation of Indicator-Based pH Measurements for Freshwater over a Wide Range of Buffer Intensities. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, (16), 6092–6099.
- (8) Martz, T. R.; Carr, J. J.; French, C. R.; DeGranpre, M. D. A submersible autonomous sensor for spectrophotometric pH measurements of natural waters. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1844-1850.
- (9) Breland, J. A.; Byrne, R. H. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep-Sea Res. I* **1993**, *40*, (3), 629-641.
- (10) Culberson, C. H.; Pytkowicz, R. M.; Hawley, J. E. Seawater alkalinity determination by the pH method. *J. Mar. Res.* **1970**, *28*, 15-21.

- (11) Martz, T. R.; Dickson, A. G.; DeGrandpre, M. D. Tracer monitored titrations: Measurement of total alkalinity. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 1817-1826.
- (12) Yao, W.; Byrne, R. H. Simplified Seawater Alkalinity Analysis: Use of Linear Array Spectrometers. *Deep-Sea Res. I* **1998**, 45, (8), 1383–1392.
- (13) Byrne, R. H.; Kaltenbacher, E.; Liu, X. System and method for spectrophotometric measurement of total alkalinity using a liquid core waveguide. U.S. Patent 7,727-770 B2, June 1, 2010
- (14) Podda, F.; Michard, G. Mesure colorimétrique de l'alcalinité. *Compte rendu de l'académie des sciences* **1994**, 319, 651-657.
- (15) Sarazin, G.; Michard, G.; Prevot, F. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Res.* **1998**, 33, (1), 290-294.
- (16) Dickson, A. G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res. I* **1981**, 28, 609-623.
- (17) Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry, 3rd edition*. John Wiley & Sons: New York, 1996; pp 148-205
- (18) Michard, G. *Chimie des eaux naturelles*. Publisud: 2002 ; pp75-77
- (19) Roche, M. P.; Millero, F. J. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Marine Chem.* **1998**, 60, (1-2), 85-94.
- (20) Partanen, J. I.; Juusola, P. M. Determination of stoichiometric dissociation constants of formic acid in aqueous sodium and potassium chloride solutions at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 110-115.
- (21) Harned, H. S.; Embree, N. D. The ionization constant of formic acid from 0 to 60°. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1042-1044.
- (22) Lyde, D. R. *Handbook of chemistry and physics, 85th edition*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2004-2005; Chapter 8, p44
- (23) Sillén L.G., *Graphic presentation of equilibrium data in Treatise on Analytical Chemistry (vol. 2)*, Kolthoff and Elving eds, Interscience, New-York, 1959
- (24) Gran, G. Determination of equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 559-577
- (25) Groleau, A. ; Sarazin, G. ; Vinçon-Leite, B.; Tassin, B. ; Quiblier-Lloberas, C. Tracing

calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake Bourget. *Water Res.* **2000**, *34*, (17), 4151-4160

Table 1. Molar absorbance coefficient ratios for CR and BPB. Standard deviation values are given in round brackets ($N = 10$ for CR, $N = 18$ for BPB)

	e_1	e_2	e_3	e_4
CR	0.002	2.715	0.080	0.029
	(0.001)	(0.053)	(0.007)	(0.003)
BPB	0.003	2.972	0.048	0.016
	(0.002)	(0.021)	(0.006)	(0.002)

Figure 1. The linear relationship between A_{437} and A_{591} . Measurements are represented by filled circles. The open circle represent the corrected value in acid medium. Error bars shows the standard deviation ($N = 12$) and some are too small to be seen in the plot scale.

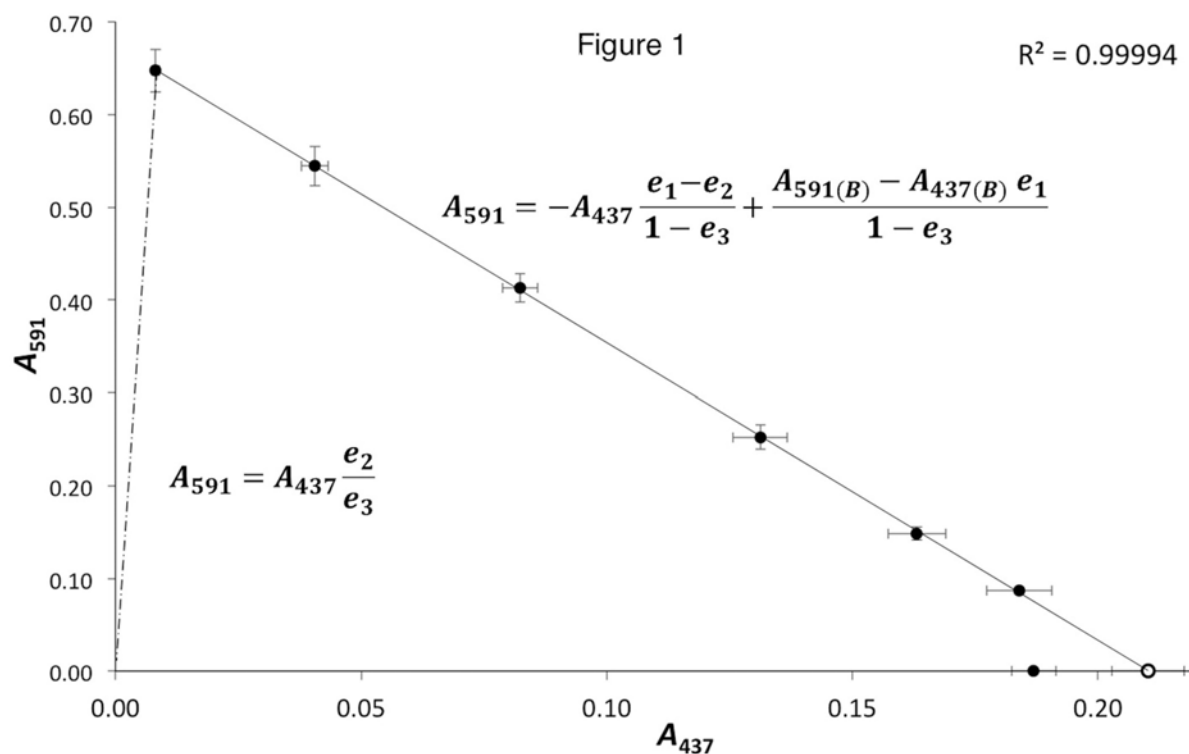


Figure 2. Correlation between potentiometric (Gran) and spectrophotometric Alk measurements. The uncertainties fixed at $23\mu\text{M}$ are too small to be seen in the plot scale.

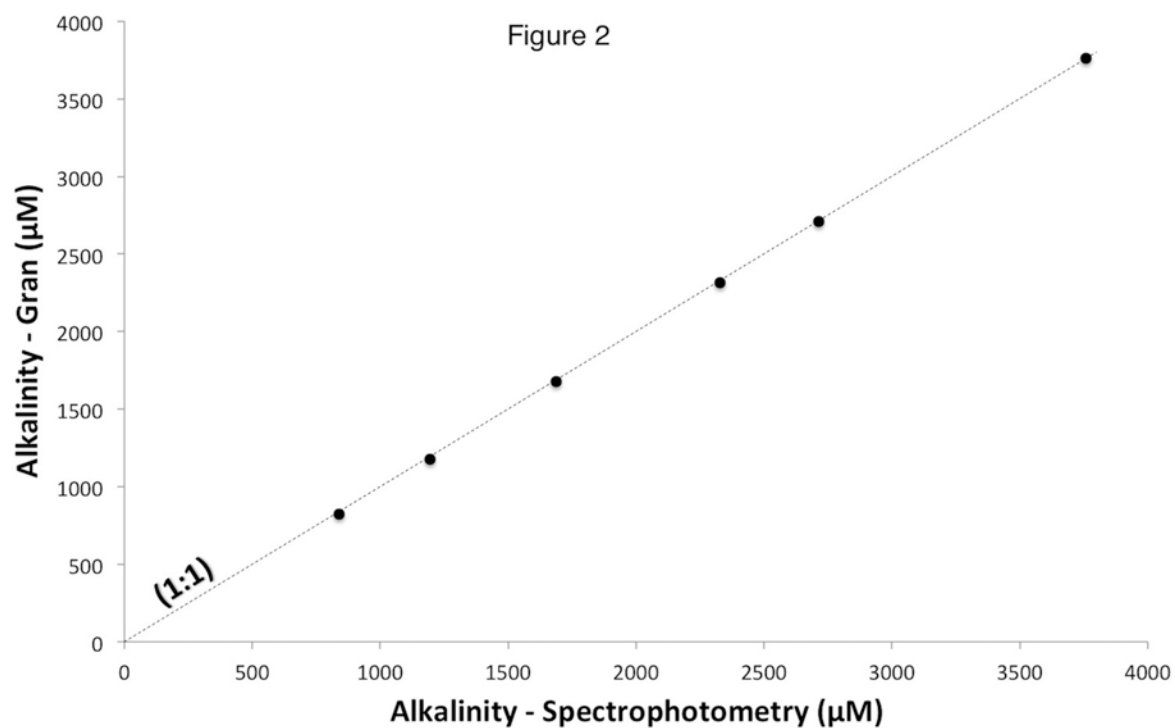


Figure 3. pH time-series from Aiguebelette lake (45°33'N. 5°48'E.) obtained by two potentiometric glass electrodes (black filled and open circles for SBE 18 and portable pH meter, respectively) and by spectrophotometry (red filled circles) over a 20-hour period. Intra-sample measurements reproducibility are shown by the errors bars, averaged at 0.005 for spectrophotometric and 0.01 pH unit for potentiometric measurements. Envelope around spectrophotometric pH values (± 0.014) is calculated assuming an uncertainty of ± 0.005 on pK_{CR} and considering the uncertainty on CR optical parameters given in Table 1.

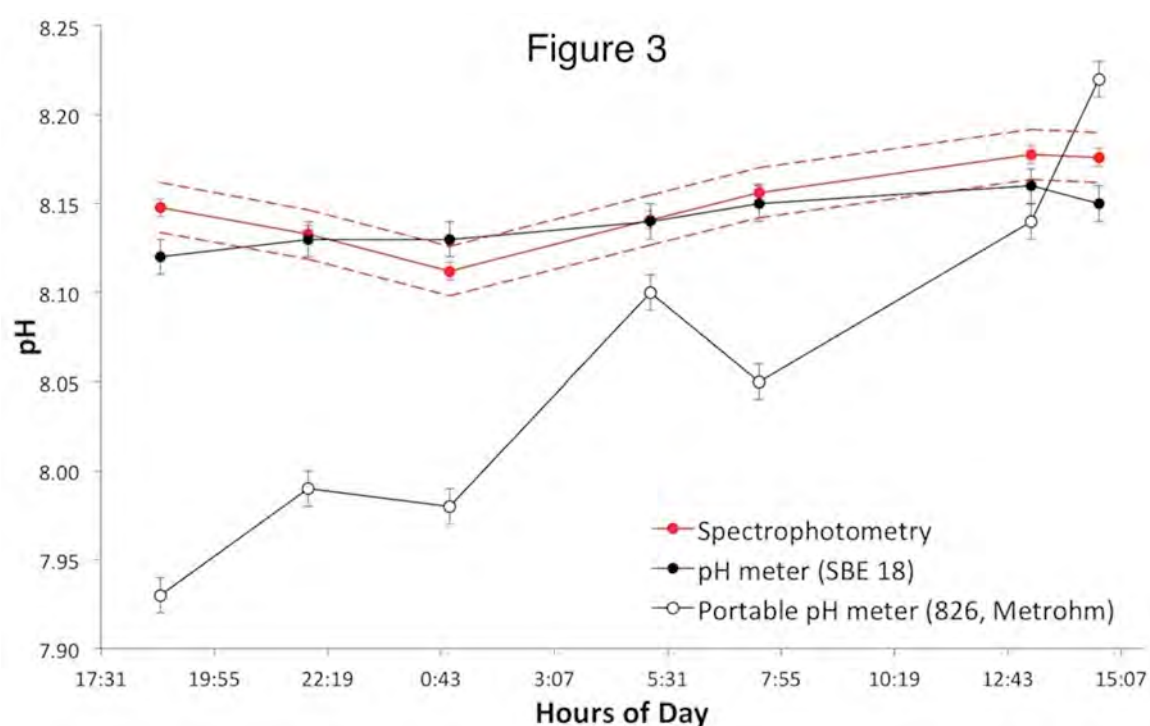
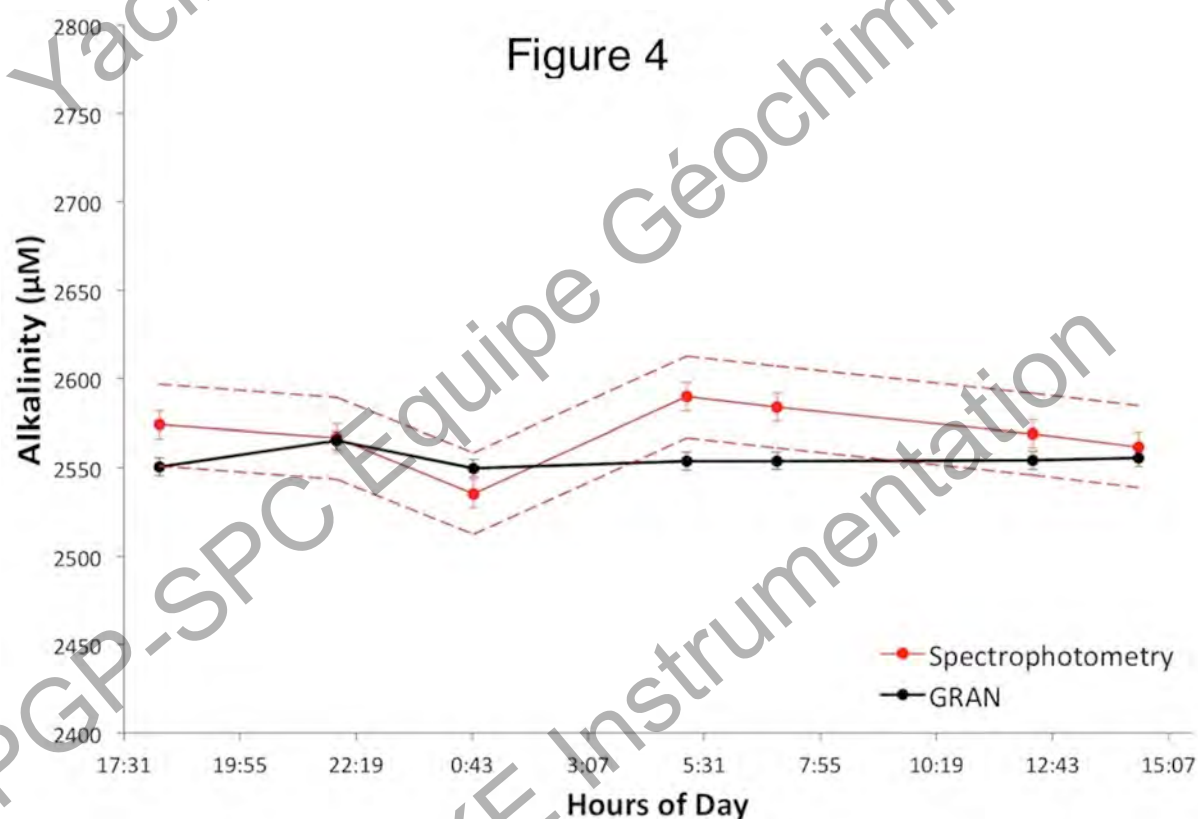
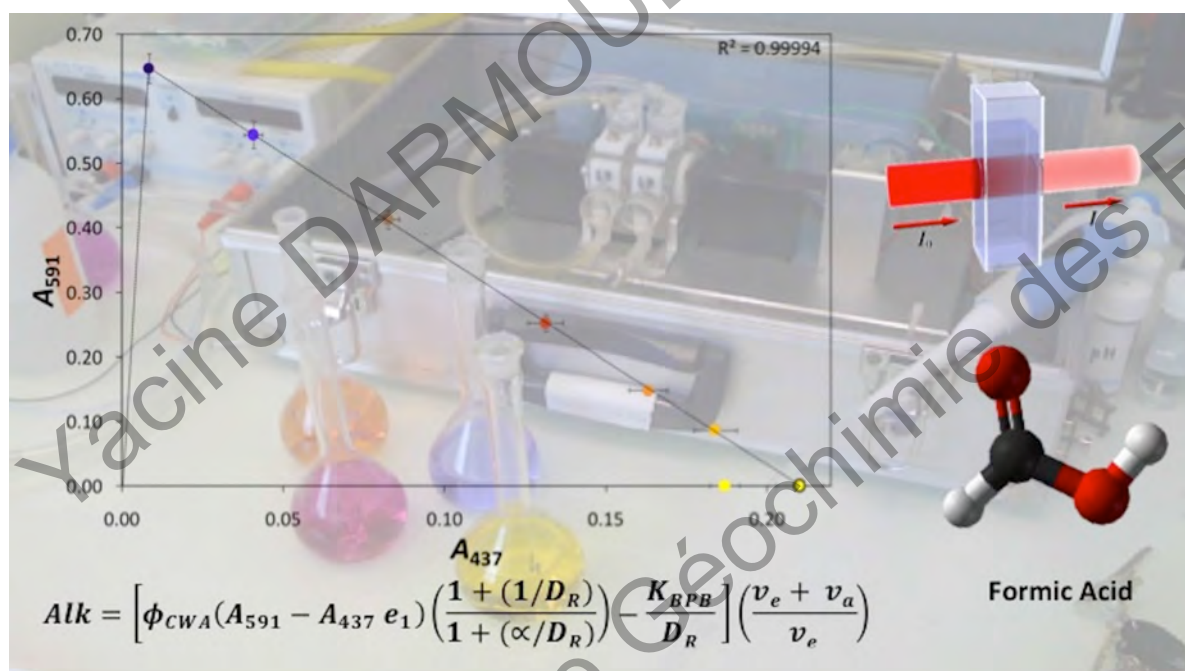


Figure 4. Alk time-series from Aiguebelette lake obtained by Gran's titration (black circles) and by spectrophotometry (black filled circles) over 20-hours period. Intra-sample measurements reproducibility, shown by the errors bars, averaged at 8 μM for spectrophotometric measurements and 5 μM for Gran's titration. Envelope around spectrophotometric Alk values ($\pm 23 \mu\text{M}$) is calculated assuming an uncertainty of ± 0.005 on dissociation constant, considering the uncertainty on BPB optical parameters given in Table 1 and an uncertainty of 5 μM on Fo_T value.



TOC/Abstract Art



SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE

Spectrophotometric determination of alkalinity and pH in freshwaters

Yacine Darmoul, Gil Michard, Marc F. Benedetti

*Alexis Groleau, Olivier Lopez and François Prevot**

Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, UMR
7154 CNRS, F-75013 Paris

THE USE OF THE WEAK ACID

We present in this paper a procedure that extends the method devised initially for sea water (4) to freshwaters where alkalinity and pH are highly variable.

The ideas establishing the usefulness of a weak acid was initially published in 1994 for freshwaters (14) and in 1999 for marine sediment pore waters (15). The method shows a good agreement with the traditional Gran's titration. In addition, the method although slightly less accurate than the Gran approach, is very powerful for measurements in media where Alk can be highly variable and for anoxic waters as the oxidation of dissolved species contained in these waters greatly modifies the alkalinity. The following elements should explain the validity of their approach.

A volume v_a of a solution of acid (concentration C_a) is added to a sample volume v_e , in order to obtain a final pH of about 4, accurately measured. At this stage, Alk is derived from the Culberson's relationship (10):

$$v_e \text{ Alk} = v_a \cdot C_a - (v_e + v_a) / \gamma \cdot 10^{-\text{pH}} = v_a \cdot C_a - (v_e + v_a) \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{S1})$$

where γ is the activity coefficient of H^+ .

pH is determined from a spectrophotometric measurement with a pH indicator (HL , L^-) which have a pK_L close to 4.

The acid solution used for the titration can be either a solution of a strong acid (HCl) or a solution of weak acid ($\text{pK}_a \sim 4$, formic acid HFO in this work).

As explained in peer reviewed references (14,15) Alk values can be plotted against A_2 values (or A_1 which is linearly linked to A_2 , see eq S8). A_1 and A_2 are the absorbances at

wavelength λ (normalized to a 1 cm pathlength) corresponding to the wavelength of the maxima absorbance of the acidic and basic forms of the dye, respectively. The curves obtained from the determination of Alk with a strong and a weak acid are plotted in Figure S1. The acid concentration (HCl or HFO) was 4 mM.

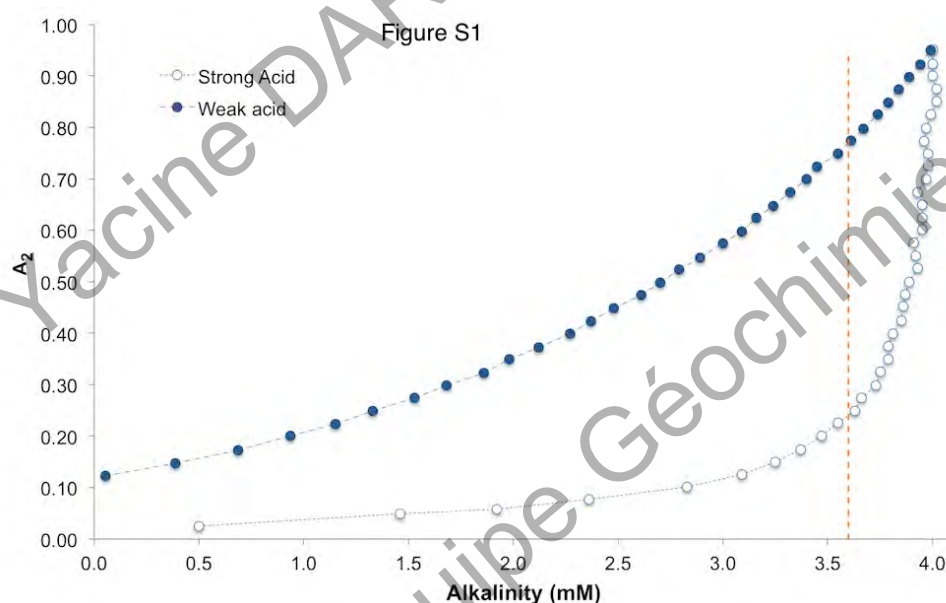


Figure S1. Alkalinity calculated versus measured A_2 value obtained with a strong acid and a weak acid (4mM).

For small Alk changes, the use of the strong acid with a molarity close to the Alk value ($\text{Alk} > 3.6$ mM) gives a very large amplitude of A_2 , which reach its use relevant. Considering the same range of Alk, the use of a weak acid corresponds to a smaller range of absorbance value but still satisfactory for Alk measurements.

For lower Alk (< 3.6 mM, symbolized by the dash line), A_2 amplitude using a strong acid is very small compared to amplitude obtained with the weak acid. The use of a weak acid allows very precise Alk measurements over a large range. If the strong acid is used, the precision becomes very poor.

Based on Figure S1 and considering an error of 0.001 on A_2 , the error on Alk (as a function of Alk) can be calculated. The results are presented in Figures S2a and S2b. The last one was just a zoom of Figure S2a on the higher Alk values.

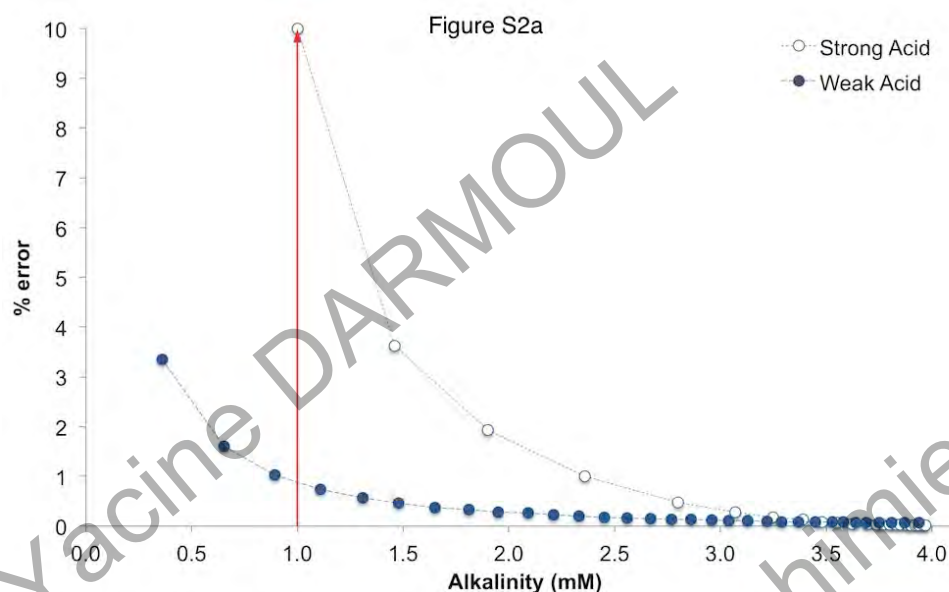


Figure S2a. Error made on Alk (as a function of Alk) for an error of 0.001 on A_2 for Alk ranging from 0.4 to 4 mM with the weak and the strong acid

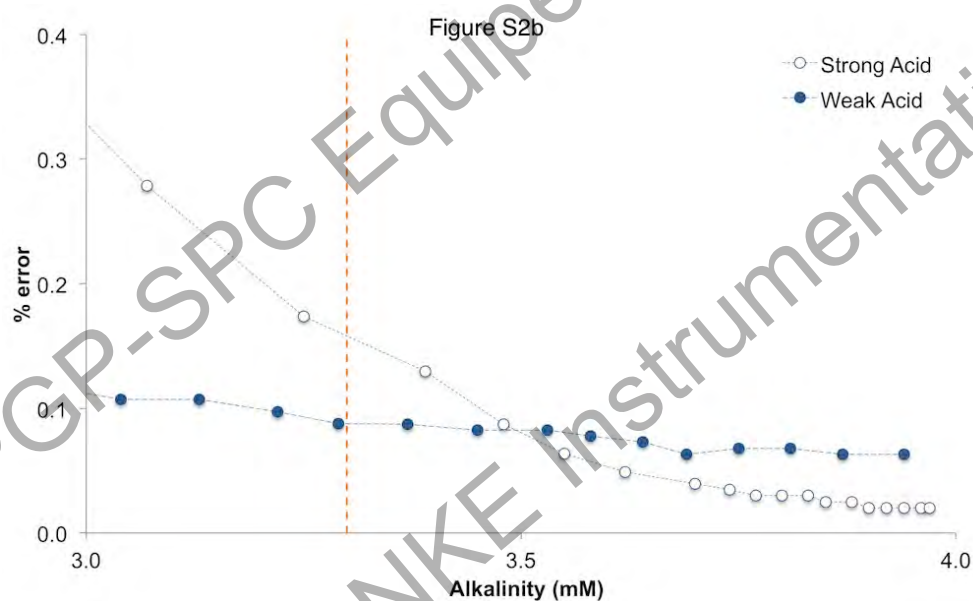


Figure S2b. Error made on Alk (as a function of Alk) for an error of 0.001 on A_2 for Alk ranging from 3 to 4 mM with the weak and the strong acid

For the higher concentrations ($\text{Alk} > 3.3 \text{ mM}$), the use of the strong acid gives slightly better accuracies than the weak acid but both are under 0.1 %).

As soon as the difference between the acid molarity (4 mM) and Alk exceeds 20 % (Alk < 3.3 mM), the weak acid leads to an error still under 1% while the strong acid will induce an error of about 10%.

SUPPLEMENTARY FIGURES AND TABLES

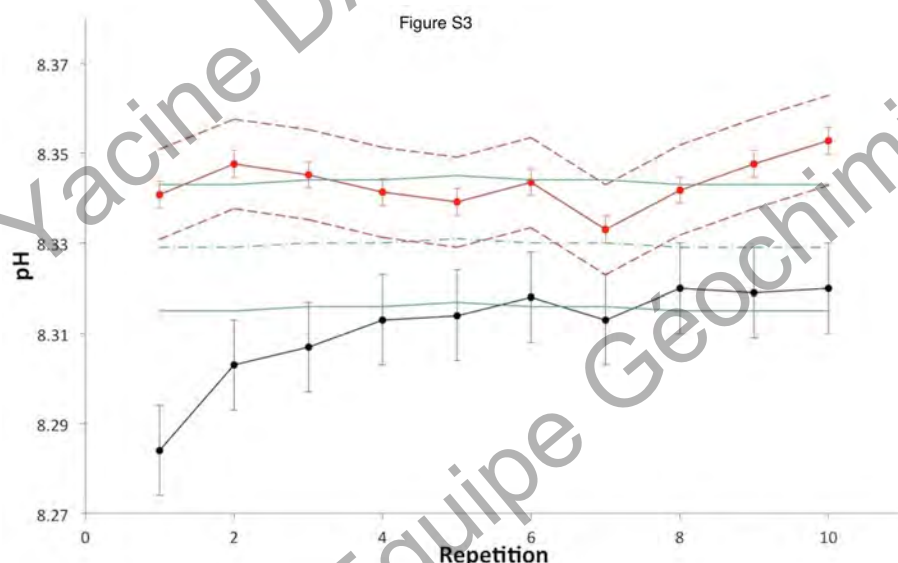


Figure S3. Comparison of potentiometric glass electrode (black circles) and spectrophotometric (red circles) measurements over a 4-hours period. Theoretical pH was also represented (green dash line) and its uncertainty envelope.

	ϵ_{434}^L	ϵ_{572}^L	ϵ_{434}^{HL}	ϵ_{572}^{HL}
CR	1592 (139)	54259 (660)	19996 (534)	36 (13)
	ϵ_{437}^L	ϵ_{591}^L	ϵ_{437}^{HL}	ϵ_{591}^{HL}
BPB	948 (109)	59152 (2537)	19904 (899)	63 (44)

Table S1. Molar absorbance coefficients for CR and BPB ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Standard deviation values are given in round brackets ($N = 10$ for CR, $N = 18$ for BPB)

Temp. (°C)	15	20	25	30	35	40
pK_{BPB}	3.842	3.843	3.839	3.840	3.840	3.838

Table S2. Temperature dependence for pK_{BPB} ($I = 0.1$ M)

pH Values			Differences	
Model	Electrode	Spectro.	Spectro. Model	Spectro. Electrode
8.329	8.284	8.341	0.012	0.057
8.329	8.303	8.348	0.019	0.045
8.330	8.307	8.345	0.015	0.038
8.330	8.313	8.341	0.011	0.028
8.331	8.314	8.339	0.008	0.025
8.330	8.318	8.344	0.014	0.026
8.330	8.313	8.333	0.003	0.020
8.329	8.320	8.342	0.013	0.022
8.329	8.319	8.348	0.019	0.029
8.329	8.320	8.353	0.024	0.033

Table S3. Comparison of pH values obtained by our model (Sillen), potentiometry (electrode), spectrophotometry (Spectro.) and their differences. The uncertainties on potentiometric and spectrophotometric pH values are ± 0.01 and ± 0.005 pH unit, respectively.

	Alk Values (μM)		Differences (μM)	HFO NE (%)
	Gran	Spectro.	Spectro. / Gran	
W1	838 (0.4)	821 (9)	-18	17
W2	1195 (2)	1176 (3)	-19	24
W3	1689 (0.8)	1675 (7)	-14	34
W4	2329 (3)	2315 (8)	-15	47
W5	2713 (1)	2711 (12)	-2	55
W6	3758 (0.3)	3763 (5)	5	76

Table S4. Alk values using the conventional potentiometric Gran's method (Gran) and the spectrophotometric method (Spectro.). Standard deviation values are given in round brackets ($N = 2$ for Gran titrations, $N = 5$ for spectrophotometric Alk). The second part of the table present the difference between the potentiometric and the spectrophotometric method and the associated HFO neutralization extent (HFO NE).

Hours	pH Values			Differences	
	Portable pH meter	SBE 18	Spectro.	Spectro.- Portable pH Meter	Spectro.- SBE18
18:47	7.93	8.12	8.148	0.218	0.028
21:55	7.99	8.13	8.133	0.143	0.003
0:54	7.98	8.13	8.112	0.132	-0.018
5:09	8.10	8.14	8.141	0.041	0.001
7:27	8.05	8.15	8.156	0.106	0.006
13:13	8.14	8.16	8.178	0.038	0.018
14:39	8.22	8.15	8.176	-0.044	0.026

Table S5. pH values of Aiguebelette lake using the potentiometric (Portable pH meter and SBE 18), spectrophotometric method (Spectro.) and their differences. The uncertainties on

potentiometric and spectrophotometric pH values are ± 0.01 and ± 0.005 pH unit, respectively.

Hours	Alk Values (μM)		Difference (μM)
	Gran	Spectro.	Spectro. - Gran
18:47	2550 (1)	2574 (7)	24
21:55	2565 (1)	2566 (7)	1
0:54	2550 (1)	2535 (7)	-14
5:09	2554 (1)	2590 (7)	36
7:27	2554 (1)	2584 (7)	30
13:13	2554 (1)	2569 (7)	15
14:39	2556 (1)	2562 (7)	6

Table S6. Alk values of Aiguebelette lake using the potentiometric (Gran), spectrophotometric method (Spectro.) and their differences. Standard deviation values are given in round brackets ($N = 2$ for Gran, $N = 5$ for spectrophotometry)

LINEARIZATION: $A_{591} = f(A_{437})$

(i) $[\text{L}^{2-}]$ “optical” expression (development of eq 8)

Using eq 2, $[\text{HL}^-]$ expression can be written as:

$$[\text{HL}^-] = (A_{437} - \epsilon_{437}^{\text{L}} [\text{L}^{2-}]) / \epsilon_{437}^{\text{HL}} \quad (\text{S2})$$

Inserting (S2) in eq 3 leads to:

$$A_{591} = \epsilon_{591}^{\text{HL}} \{ (A_{437} - \epsilon_{437}^{\text{L}} [\text{L}^{2-}]) / \epsilon_{437}^{\text{HL}} \} + (\epsilon_{591}^{\text{L}} [\text{L}^{2-}]) \quad (\text{S3})$$

The rearrangements of eq S3 leads to the $[\text{L}^{2-}]$ expression (eq 8):

$$[\text{L}^{2-}] = (A_{591} \epsilon_{437}^{\text{HL}} - A_{437} \epsilon_{591}^{\text{HL}}) / (\epsilon_{591}^{\text{L}} \epsilon_{437}^{\text{HL}} - \epsilon_{591}^{\text{HL}} \epsilon_{437}^{\text{L}}) \quad (8)$$

(ii) $[\text{HL}^-]$ “optical” expression

The development of $[HL^-]$ expression is symmetrical, using first eq 3 instead of eq 2:

$$[L^{2-}] = (A_{591} - \varepsilon_{591}^{HL} [HL^-]) / \varepsilon_{591}^L \quad (S4)$$

Inserting eq S4 in eq 2 leads to:

$$A_{437} = \varepsilon_{437}^L \{ (A_{591} - \varepsilon_{591}^{HL} [HL^-]) / \varepsilon_{591}^L \} + (\varepsilon_{437}^{HL} [HL^-]) \quad (S5)$$

The rearrangements of eq S5 leads to the $[HL^-]$ expression:

$$[HL^-] = (A_{437} \varepsilon_{591}^L - A_{591} \varepsilon_{437}^L) / (\varepsilon_{591}^L \varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{591}^{HL} \varepsilon_{437}^L) \quad (S6)$$

(iii) The linear relation

Combining eqs 8 and S6 in eq 10, L_T expression is given by:

$$L_T = \{ A_{437} (\varepsilon_{591}^L - \varepsilon_{591}^{HL}) + A_{591} (\varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{437}^L) \} / (\varepsilon_{591}^L \varepsilon_{437}^{HL} - \varepsilon_{591}^{HL} \varepsilon_{437}^L) \quad (S7)$$

Introducing indicator absorbances ratio and after reorganization, a linear relation between A_{591} and A_{437} is obtained:

$$A_{591} = A_{437} \{ (e_{1(BPB)} - e_{2(BPB)}) / (1 - e_{3(BPB)}) \} + \{ (A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)}) / (1 - e_{3(BPB)}) \} \quad (S8)$$

The slope (denoted S) of eq S8 corresponds to the term $(e_{1(BPB)} - e_{2(BPB)}) / (1 - e_{3(BPB)})$

AIK^(S) DEVELOPMENT

The superscript S was used here to identify this development using the slope (S) of the $A_{591} = f(A_{437})$ correlation.

(i) The use of $e_{4(BPB)}$ Most authors measuring pH spectrophotometrically using e_3 . This choice has a major drawback, since its determination has a lot of uncertainty. ε_{437}^L (i.e. the molar absorption coefficient of the basic form at the maximum absorbance wavelength of the acid form) is very small compared to ε_{437}^{HL} , therefore, a small amount of the acid form may modify significantly the value of e_3 . We believe, it is more suitable to use e_4 ($e_{4(BPB)} = \varepsilon_{437}^L / \varepsilon_{591}^L$) instead of e_3 (26, 27, 28). e_4 measurement is performed directly in the solution when the indicator is only in its basic form at the two wavelengths. Moreover, to a certain extent, it is thus possible to avoid the partial decomposition of the indicator in strong basic conditions (29), since the measurement are made almost simultaneously at the two chosen wavelengths.

Using e_4 , eq 1 becomes

$$pH = pK_{(BPB)} - \log \left[\frac{(R_{(BPB)} - e_{1(BPB)})}{e_{2(BPB)}} / (1 - R_{(BPB)} e_{4(BPB)}) \right] \quad (S9)$$

As a convenient abbreviation, the term $\{(R_{(BPB)} - e_{1(BPB)}) / e_{2(BPB)}\} / (1 - R_{(BPB)} e_{4(BPB)})$ representing $[HL^-]/[L^{2-}]$ optical measurement, is noted as the variable $D_R^{(e4)}$.

(ii) The use of the correlation $A_{591}=f(A_{437})$

The next development justifies a declination of eq 18 introducing the slope S of the correlation between the two absorbances. On the express condition of very accurate knowledge of ν_a addition, this development allows an optical measurement correction by recalculating for each measurement the term $A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)}$ mirroring L_T in Φ_{CWA} . This correction will be a relevant feature because our prototype sensor uses Light-Emitting Diode, which are less efficient than the halogen lamp of a benchtop spectrophotometer. This work provide a strong theoretical basis for its future use as an *in-situ* and semi-continuous high frequency sensor, which precision and accuracy meet the requirements of scientist working on freshwaters systems.

The “basic point” $\{A_{437(B)}; A_{591(B)}\}$ is located at the intersection of the previous function (eq S8) and the following one:

$$A_{591} = A_{437} (\varepsilon_{591}^L / \varepsilon_{437}^L) = A_{437} (1/e_{4(BPB)}) \quad (S10)$$

Knowing $e_{4(BPB)}$ and S , make it possible to calculate another value of Φ_{CWA} (the Fo_T/L_T ratio), denoted as $\Phi_{CWA}^{(S)}$:

$$\Phi_{CWA}^{(S)} = Fo_T \{(1 - S e_{4(BPB)}) / (A_{591} - A_{437} S)\} \quad (S11)$$

In this way, the term $(A_{591(B)} - A_{437(B)} e_{1(BPB)})$ will be corrected. As $A_{591(B)}$ is the major component of this term, another value of $e_{2(BPB)}$ (denoted $e_{2(BPB)}^{(S)}$) can be calculated :

$$e_{2(BPB)}^{(S)} = -S / (1 - S e_{4(BPB)}) + e_{1(BPB)} \quad (S12)$$

Introducing $\Phi_{CWA}^{(S)}$ and $D_R^{(S)}$ (i.e. the new value of $D_R^{(e4)}$ calculated with $e_{2(BPB)}^{(S)}$ instead of $e_{2(BPB)}$) in eq 15 leads to $[Fo]^{(S)}$ expression as:

$$[Fo]^{(S)} = [\Phi_{CWA}^{(S)} (A_{591} - A_{437} e_{1(BPB)}) \{(1 + 1/D_R^{(S)}) / (1 + (\alpha/D_R^{(S)}))\}] \quad (S13)$$

Additionally, equation S13 can be simplified, to the detriment of $\Phi_{CWA}^{(S)}$ thus only absorbance ratios are used:

$$[Fo]^{(S)} = Fo_T \{(1 - S e_{4(BPB)}) (R - e_{1(BPB)}) / (R - S)\} \{(1 + 1/D_R^{(S)}) / (1 + (\alpha/D_R^{(S)}))\} \quad (S14)$$

Finally, $\text{Alk}^{(S)}$ can be calculated by :

$$\begin{aligned} (v_e/(v_e+v_a)) \text{Alk}^{(S)} = FOT \{ (1 - S e_{4(BPB)}) (R - e_{1(BPB)}) / (R - S) \} \{ (1 + 1/D_R^{(S)}) / (1 + (\alpha/D_R^{(S)})) \} \\ + \{ (A_{591} \epsilon_{437}^{HL} - A_{437} \epsilon_{591}^{HL}) / (\epsilon_{591}^L \epsilon_{437}^{HL} - \epsilon_{591}^{HL} \epsilon_{437}^L) \} \\ - (K_{(BPB)}/D_R^{(S)}) \} \end{aligned} \quad (S15)$$

SUPPLEMENTARY REFERENCES

(26) Liu, X.; Patsavas, M. C.; Byrne, R. H. Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environ. Sci. and Technol.* **2011**, *45*, (11), 4862–4868.

(27) Zhang, H.; Byrne, R. H. Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at in-situ conditions : absorbance and protonation behavior of thymol blue. *Marine Chem.* **1996**, *52*, 17–25.

(28) Byrne, R. H.; Yao, W. Procedures for Measurement of Carbonate Ion Concentrations in Seawater by Direct Spectrophotometric Observations of Pb (II) Complexation. *Marine Chem.* **2008**, *112*, 128–135.

(29) Winans, R.; A., Brown, C. C. Fading of Bromophenol Blue: a combined synthesis and spectrophotometric kinetics experiment. *J.Chem. Educ.* **1975**, *52*, 526-527.

CHAPITRE IV

Intégration de la Méthode dans un Système Automatisé : Mise au Point du Prototype et Premiers Déploiements

« La théorie c'est qu'on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la théorie et la pratique sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi. »

Albert Einstein – *Sciences*

CHAPITRE 4. INTEGRATION DE LA METHODE DANS UN SYSTEME AUTOMATISE : MISE AU POINT DU PROTOTYPE ET PREMIERS DEPLOIEMENTS

Comme il a été démontré en fin de premier chapitre, il est nécessaire de mettre au point des moyens de mesures fiables, *in-situ* et à haute fréquence, afin de pouvoir suivre les cinétiques rapides des processus du système carbonate. C'est le couple pH-Alc qui a été retenu, représentant un compromis acceptable entre précision de la mesure et description des processus. A cela s'ajoute une méthode de détermination commune, la spectrophotométrie, méthode répondant parfaitement aux contraintes de mesures dans le milieu naturel contrairement aux méthodes potentiométriques classiques.

Les retombées industrielles potentielles de ce travail ont été pressenties bien avant le début de cette thèse. De ce fait, le LGE a créé un partenariat avec une PME lorientaise, NKE (Hennebont, 56), qui développe, conçoit et commercialise de l'instrumentation environnementale. Ce partenariat a conduit à la création du cadre administratif de cette thèse à savoir le dispositif CIERE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche).

Il m'a paru important, de part ce contexte industriel, d'essayer de cadrer les applications envisagées pour le futur capteur; ce questionnement fera l'objet d'une première partie.

La phase de développement a visé à l'intégration et à l'adaptation de la méthode sur un prototype de mesure *in-situ* mais aussi à l'évaluation des performances de ce prototype au laboratoire et lors de déploiements dans le milieu naturel. Ce développement a été le fruit d'une collaboration étroite avec le troisième partenaire du projet, la DT INSU qui a su mettre à ma disposition toute son expertise et son savoir faire dans ce domaine.

Dans un souci de clarté, après une présentation du capteur, ce chapitre est articulé selon la démarche scientifique suivie durant la mise au point de celui ci. Au cours du développement, plusieurs difficultés sont apparues autant sur des aspects mécaniques et optiques que sur des aspects concernant « la chimie ». La présentation sera globalement chronologique, abordant les problèmes rencontrés au fur et à mesure de leur apparition, au cours de phases en laboratoire,

ponctuées de déploiements dans le milieu naturel. Juste avant de rentrer dans le vif du sujet, il était important de part les enjeux industriels de cette thèse, de positionner le système décrit dans ce chapitre par rapport aux autres systèmes équivalents déjà commercialisés mais aussi d'envisager les applications auxquelles pourraient répondre le capteur développé.

4.1 APPLICATIONS ENVISAGEES ET POSSIBILITES D'INTEGRATION COMMERCIALE

La cible privilégiée de cet outil est, sans nul doute, la communauté académique. De par ses performances, sa rapidité et sa commodité de mise en oeuvre, la mesure spectrophotométrique *in-situ* et haute fréquence du pH et de l'alcalinité dans un capteur autonome permettront d'accéder et d'identifier les processus biogéochimiques en action dans les milieux aquatiques continentaux (dissolution et dégazage de CO₂, respiration et photosynthèse, précipitation-dissolution de calcite) qui restent difficilement accessibles par les méthodes classiques. Aussi, ce capteur pourrait être intégré à des projets visant au développement de systèmes opérationnels pour la surveillance et la qualité des eaux continentales. Certains projets de ce type sont terminés (Sacytox, Prolyphic) mais de nouveaux projets comme celui dénommé CarboSeine (projet multidisciplinaire porté par le PIREN-Seine) a pour finalité de fournir un outil d'évaluation de la résilience et de la vulnérabilité d'un fleuve fortement anthropisé (la Seine) et de son bassin versant. Dans ce cadre, un des pans du projet est la mesure haute fréquence des paramètres du cycle biogéochimique du carbone (entre autres) et un prototype, tel qu'il est et sera conçu dans ce travail, reste un outil parfaitement adapté et viendra s'intégrer dans une station de mesure plus importante comportant d'autres capteurs.

Toujours dans le domaine académique, une autre application serait l'étude des aquifères karstiques (eaux souterraines, milieu carbonaté). En représentant 35% du territoire français et 12% des terres émergées du globe, ils constituent une cible privilégiée pour les ressources en eau et ont, à ce titre, un impact économique important. Aussi, dans ce contexte actuel de réchauffement climatique, des avancées (mais nous en sommes encore au stade des balbutiements) ont été réalisées depuis une vingtaine d'années afin de limiter la quantité de CO₂ dans l'atmosphère en le séquestrant géologiquement. Afin de contraindre les caractéristiques de ces milieux, il convient d'élaborer une modélisation numérique du

fonctionnement et de l'évolution de ces systèmes à partir de l'acquisition du pH et de l'alcalinité (mais pas seulement) à haute résolution temporelle. En effet, ces paramètres donnent des informations primordiales sur les écoulements (teneur en CO_2 dissout, potentiel de l'eau à dissoudre des carbonates, temps de séjour dans l'aquifère). Ces données seront couplées à des outils hydrodynamiques (débits, niveaux piézométriques) permettant de mieux répondre aux problématiques de gestion et de protection de la ressource tels que l'évaluation des réserves, l'estimation des vitesses de circulation, le contrôle de la qualité des eaux. Dans le cas particulier du suivi d'un site de stockage, il pourrait permettre la détection d'éventuelles fuites de CO_2 .

La mesure haute-fréquence du pH et de l'alcalinité peut apporter une contribution non négligeable à l'étude des milieux volcaniques. La géochimie de l'eau des sources thermales, en particulier celle des gaz dissous (CO_2 et HCl), constitue un vaste champ d'investigation prometteur pour estimer et suivre les niveaux d'activités volcaniques et leur dangerosité potentielle. L'un des freins au développement et à l'utilisation de la géochimie de l'eau dans de telles applications résidait jusqu'à présent dans l'absence d'instrumentation autonome, robuste et autorisant une haute fréquence de mesures. Grâce au développement du capteur de mesures *in-situ* du pH et de l'alcalinité, il n'existe donc plus de réels verrous techniques au déploiement de ces systèmes de mesures dans ce type de milieu et pourraient même devenir un indicateur d'évènements volcaniques.

Le second grand domaine d'application est plutôt industriel et concerne de manière générale la gestion de l'eau. Tous les ouvrages de traitement et de distribution étant soumis à l'action de l'eau en fonction de son caractère plus ou moins minéralisé, les enjeux des traitements de « mise à l'équilibre calco-carbonique » sont multiples : la réduction du risque de dissolution des métaux, tels que le plomb ou le cuivre des canalisations (protection par la couche de Tillmans), l'élimination du risque d'eaux rouges au robinet du consommateur dues à la dissolution du fer, un meilleur maintien du résiduel de chlore dans les réseaux (la dégradation du réseau de distribution entraînant une consommation importante), la protection contre l'entartrage responsable des augmentations de pertes de charge et des dépenses d'énergie supplémentaires.

L'acidité d'une eau contribue à accroître son « pouvoir dissolvant », notamment vis-à-vis des composés alcalino-terreux : Calcium (Ca) et Magnésium (Mg). Les eaux douces et les eaux dures sont classées selon les concentrations en différents éléments tels que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , les ions hydronium (H_3O^+) et hydroxyde (OH^-), les anions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}). Les paramètres qui permettent de quantifier les différentes concentrations de ces principaux ions sont, comme on l'a vu, l'alcalinité (plutôt explicitée dans le milieu industriel par le Titre Alcalimétrique Complet, TAC), le pH ainsi que les concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} exprimées en terme de dureté totale (somme de la dureté calcique et magnésienne).

Les eaux faiblement chargées en sels ont un potentiel important de dissolution des matériaux avec lesquels elles sont en contact (récipients, tuyaux). A l'inverse, les eaux riches en sels ont la possibilité de laisser déposer les moins solubles d'entre eux donnant lieu à la constitution de cristaux à l'interface solide/liquide. A un TAC donné, il est montré qu'il existe un pH dit de saturation (pHs) au-delà duquel il va être observé une précipitation des ions calcium et carbonates sous forme de CaCO_3 . Ce précipité (couche de Tillmans) joue un rôle protecteur des parties métalliques vis-à-vis de l'eau. Les eaux peuvent donc être classées en fonction de leur pH par rapport à leur pHs (à TAC fixé) : si $\text{pH} > \text{pHs}$, les eaux sont dites incrustantes et ont tendance à former du CaCO_3 ; si $\text{pH} < \text{pHs}$, les eaux sont dites agressives et ont tendance à dissoudre le CaCO_3 . L'objectif pour toute eau sortant d'une usine de traitement est d'être à l'équilibre calco-carbonique voir légèrement incrustante. Les équilibres régissant cette précipitation/dissolution sont les équilibres du système carbonate. Ainsi le pH et l'alcalinité, avec une possibilité de mesure en continu constituent un bon choix pour l'étude de ce système et ainsi mettre en œuvre les différents traitements appropriés. Par exemple, à la SNCF, le colmatage des réseaux de drainage par la calcite est un problème récurrent que ce soit pour les caniveaux situés en tunnel, les fossés béton préfabriqués à barbacanes et les collecteurs drainants. Pour illustration, le colmatage par la calcite a entraîné un élargissement des fentes des collecteurs de 2 à 20 mm créant des problèmes de résistance mécanique.

Dans les stations d'épuration ou de potabilisation, le pH est mesuré avec une électrode de verre sélective aux protons et l'alcalinité par une titration ou avec des kits de colorimétrie (Hach). Le pH est mesuré en continu, la précision nécessaire est de 0,01 unités mais, dans les faits, elle est plutôt de l'ordre de 0,2 unités pH, dû à l'étalonnage ou au vieillissement des

électrodes. Pour l'alcalinité, la précision recherchée est d'environ 0,1 mM. La mesure de l'alcalinité s'effectue en général une fois par semaine si ce paramètre est important, sinon une fois par mois, voire moins.

Les problèmes rencontrés avec les électrodes (dérive et étalonnage) sont les principales causes d'erreur de mesure sur les installations et nécessitent donc une surveillance et une maintenance importante. La fréquence de maintenance ou d'intervention humaine est variable car chaque exploitant a ses préférences au niveau du fabricant et donc les fréquences d'étalonnage sont variables. En général, les sondes fixes sont contrôlées quotidiennement avec un pH mètre portable étalonné. L'étalonnage des sondes fixes est réalisé 2 à 3 fois par mois ou en cas de dérive constatée avec le pH mètre portable.

De nombreux autres domaines utilisent et ont besoin d'une eau de qualité contrôlée. Les exigences en terme de précision et de fréquence de mesure sont proches de celles énoncées précédemment pour les stations et restent bien moindre vis à vis des exigences du milieu académique. On gardera à l'esprit quelques domaines d'activités : aquaculture, pisciculture, contrôle des solutions d'épandage, contrôle de la qualité des eaux à usage industriel, contrôle de la qualité de rejets industriels, évaluation de la performance d'unité de décarbonatation, contrôle de la qualité des eaux utilisées pour des tours de refroidissement.

Comme il sera vu dans la suite de ce chapitre, les performances de la méthode développée dans ce travail sont bien au delà de ces attentes « industrielles » en terme de précision et de fréquence de mesure. Ce capteur restera, dans un premier temps en tout cas, un outil dédié à l'étude du système carbonate d'hydrosystèmes naturels.

D'ailleurs, quelques capteurs de mesure *in-situ* des paramètres du système carbonate utilisant la colorimétrie sont d'or et déjà commercialisés. La mesure de la $p\text{CO}_2$ est la plus développée, ce paramètre montrant le plus de variabilité. La bouée Carioca développée par le LGE, l'INSU et le LODYC mesure plusieurs paramètres physico-chimiques de l'océan ainsi que la $p\text{CO}_2$ par colorimétrie. La société de M. Degranpré (SunBurst Sensors) commercialise le SAMI-pH et le SAMI- $p\text{CO}_2$. Les spécifications de ces différents systèmes sont regroupées dans les Tableau 4.1 et Tableau 4.2 suivants :

Paramètres Mesurés	SAMI ² CO ₂		SAMI ² pH	
	pCO ₂	Température	pH	Température
Gamme de mesure	150 / 700 ppm	- 2 / 30 °C	7 - 9 (30<S<36)	- 2 / 30 °C
Profondeur	0 - 500 m		0 - 500 m	
Précision	< 1 ppm	± 0,01 °C	< 0,001	± 0,01 °C
Exactitude	± 3 ppm	0,1°C	± 0,003	0,1°C
Dimensions	L=580 mm	d=150 mm	L=580 mm	d=150 mm
Masse	13 kg (air)	7kg (eau)	13 kg (air)	7kg (eau)
Tps de réponse	5 min	-	3 min	-
Nbre de mesures	17 000	-	10 000	-
Dérive	< 1 ppm sur 6 mois	-	< 0,001 sur 6 mois	-

Tableau 4.1 Spécifications des capteurs SAMI-pH et SAMI-CO₂

Paramètres Mesurés	CARIOCA	
	pCO ₂	Température
Gamme de mesure	200 / 600 µatm	- 2 / 32 °C
Profondeur	-	-
Précision	± 3 µatm	± 0,02 °C
Exactitude	1 µatm	0,01 °C
Dimensions	L=1050 mm	d=245 mm
Masse	22 kg (air)	13kg (eau)

Tableau 4.2 Spécifications de la bouée Carioca sur la mesure de pCO₂ et de la température

4.2 LE CAPTEUR, MECANIQUE ET FONCTIONNEMENT GENERAL

Le prototype (Figure 4.1) peut être décomposé en 3 sous ensembles que sont : la partie optique (le spectrophotomètre), la partie mécanique (double cellule de mélange réactif-échantillon) et une partie électronique permettant de commander le tout.

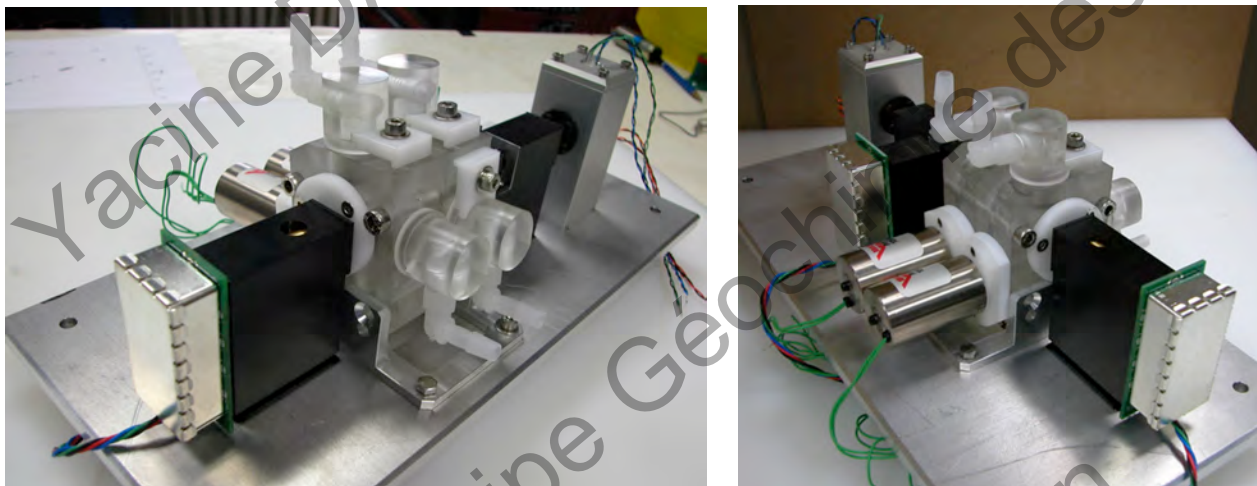


Figure 4.1 Double-Cellule de mélange et Spectrophotomètre assemblés (Photos INSU)

4.2.1 Le Spectrophotomètre

La source lumineuse est fournie par quatre Diodes Électro Luminescentes (DEL) disposées autour d'une sphère intégrante²⁴. Elle sont centrées sur quatre longueurs d'onde : 435 nm (forme acide CR et BPB), 575 nm (CR basique), 592 nm (BPB basique) et 810 nm (absorbance nulle). Les bandes passantes sont d'environ 40 à 50 nm.

Une combinaison de deux lentilles L1 et L2 permet de former l'image du trou source au centre de la double cellule (figure). Les lentilles L3 et L4 projettent l'image du trou source situé au centre de la double cellule sur la photodiode de mesure. Entre L1 et L2 se trouve la voie de référence. Elle comprend une lame de verre (séparatrice) inclinée à 45°C, une lentille de focalisation (L5) et la photodiode de référence. La lame séparatrice est un élément capital du système car la stabilité du rapport entre transmission et réflexion conditionne la stabilité de

²⁴ Composant optique consistant en une cavité creuse dont l'intérieur est recouvert d'une peinture possédant un facteur de réflexion diffuse élevé. Les faisceaux lumineux provenant de n'importe quel point de la surface de la sphère, seront redistribués de façon égale à tous les autres points de la sphère.

la mesure. Un convertisseur analogique numérique fait le quotient des signaux fournis par la photodiode de mesure et la photodiode de référence, ainsi les variations d'amplitude de la source sont compensées (Figure 4.2, Annexe 15).

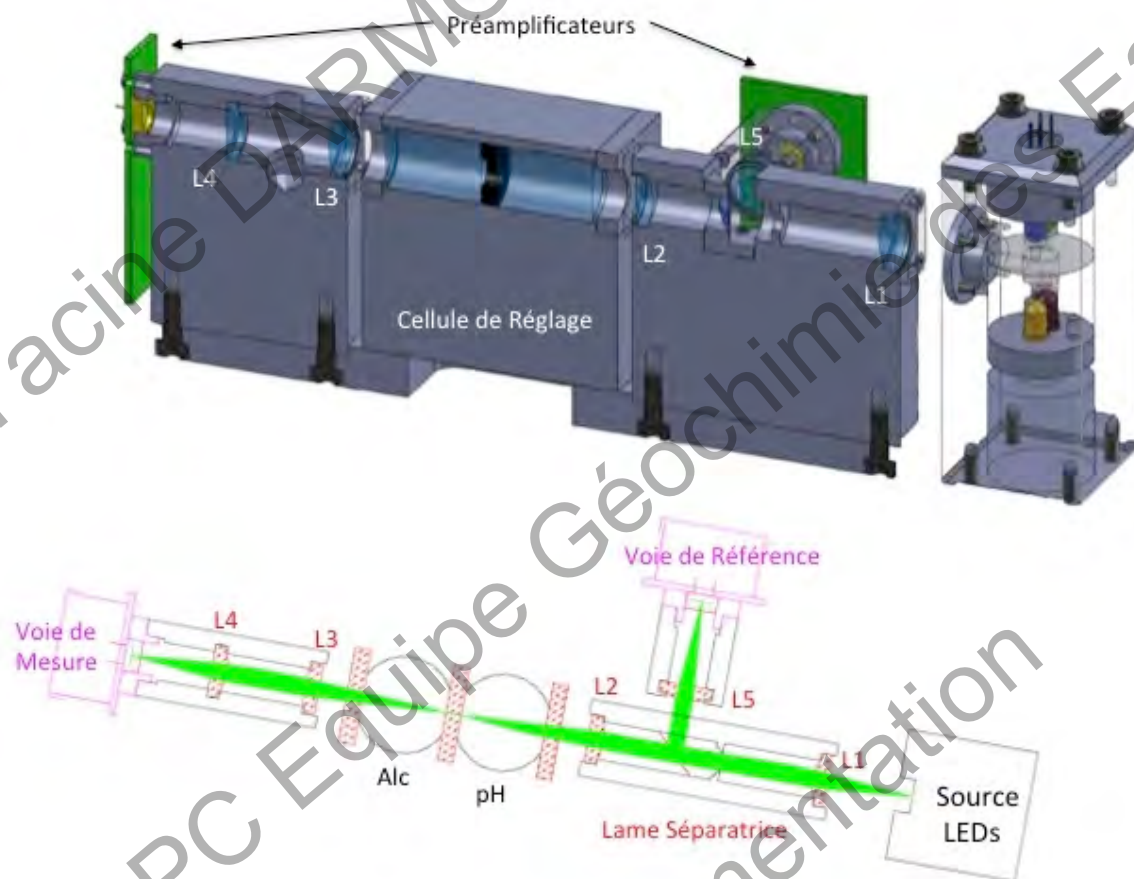


Figure 4.2 Spectrophotomètre : Configuration Optique (Dessins de Michel Calzas, INSU)

4.2.2 La Cellule De Mélange

L'ensemble (Annexe 16) est composé de deux cellules de mélange identiques accolées l'une à l'autre. Le dispositif est conçu pour être étanche et tous les matériaux choisis pour être chimiquement inertes vis-à-vis des réactifs utilisés. Sa conception permet tout d'abord de faire transiter un certain volume d'échantillon à analyser et d'immobiliser un volume connu (le volume de la cellule) en vue de la mesure par des clapets anti-retour situés dans les embouts de raccordements. Une micro-pompe est fixée sur chaque cellule permettant d'injecter les solutions réactives (CR et CWA) dans chacune d'elles. Elles sont pourvues d'un agitateur magnétique permettant d'homogénéiser le mélange indicateur-échantillon. Les cellules

possèdent des 'fenêtres', dont une commune, permettant au faisceau optique de traverser l'échantillon afin d'effectuer la mesure d'absorbance. Aussi, un espace a été réservé pour une sonde thermistance. La température, paramètre important dans les calculs (dépendance des constantes thermodynamiques) est donc enregistrée en même temps que la mesure d'absorbance. Les différents éléments la constituant seront détaillés par la suite, au fur et à mesure des avancées dans la mise au point.

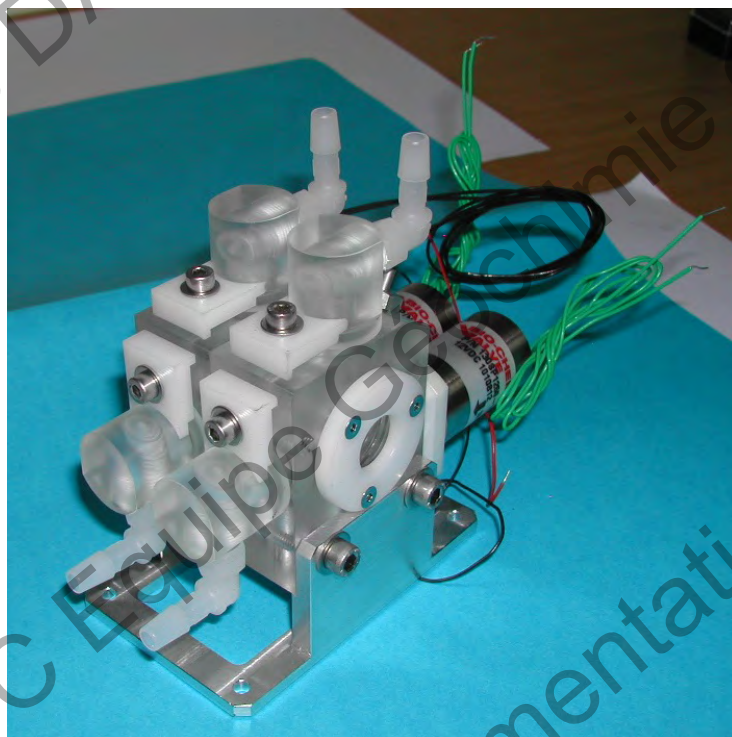


Figure 4.3 La double cellule de mélange (Photos : INSU)

4.2.3 L'électronique

La carte électronique est pilotée par un microcontrôleur associé à un convertisseur numérique analogique différentiel sur les voies de mesure et de référence et également à un ensemble de composants électroniques d'alimentation, de mesure et de commande. La carte calcule le rapport sur 13 bits entre les voies optiques « signal » et « référence ». La voie optique signal correspond au faisceau optique qui traverse la cellule de mesure du spectromètre. Le faisceau signal transmis est alors amplifié par une photodiode. La voie de référence est celle qui réfléchit le faisceau source à travers la lame séparatrice du spectromètre avant qu'il ne traverse la cellule. Le faisceau de référence est également amplifié par une autre photodiode. Il y a 4+1 voies pour piloter des LEDs afin de créer des faisceaux optiques centrés sur différentes

longueurs d'ondes. Il y a également 2+1 voies de mesure de la température sur 13 bits. L'information est issue de thermistances de 2,2 kOhms à 25°C dans une gamme comprise entre -2 et +32°C. Deux voies pilotent les micro pompes d'injection des colorants réactifs vers la double cellule de mesure et une autre voie pour piloter une pompe d'acheminement de l'eau à analyser vers la double cellule, et une dernière pour commander une électrovanne coupant le circuit d'eau (afin que l'eau ne circule pas en dehors des cycles de rinçage). La carte effectue également des mesures de contrôle de courant dans la pompe à eau, pilote l'activation de l'électrovanne et mesure l'humidité ambiante. La carte est configurée en DTE et communique avec un équipement DCE (PC, Datalogger ou autre équipement maître) via une liaison série RS232 (9600 bauds, 8 bits de données, 1 bit de stop, pas de parité ni de contrôle de flux). La carte reçoit des commandes simples pour effectuer des cycles de mesures de pH ou d'Alcalinité ou encore d'autres mesures et fonctions annexes.

Finalement, le fonctionnement de ces trois éléments peut être présenté sous la forme d'un schéma logique (Figure 4.4). Le microprocesseur permet d'envoyer des commandes (C) et de recevoir des signaux analogiques (A) convertis en numérique afin d'être lus, utilisés pour du calcul, stockés ou transmis.

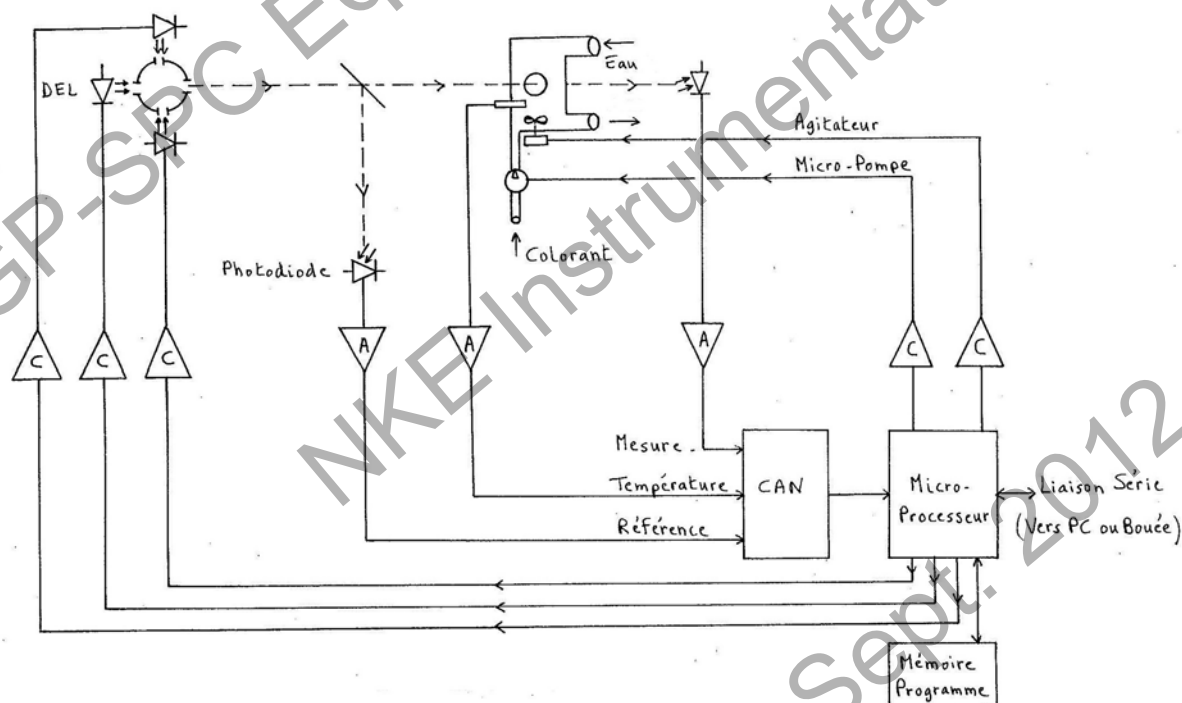


Figure 4.4 Spectrophotomètre pH-Alcalinité : Schéma de Fonctionnement (INSU)

D'autres éléments viendront se greffer sur ce « noyau » de base au cours du développement, notamment une pompe à eau permettra d'amener l'eau dans le circuit, une électrovanne venant bloquer l'eau dans la cellule lors d'une mesure. Le capteur fonctionne sous une tension de 12V pourvue par une alimentation stabilisée. L'ensemble du dispositif est contrôlé par un programme spécifique écrit en QuickBasic et enregistré dans le microprocesseur de la carte électronique. Il est possible de communiquer avec le capteur via un émulateur de terminal (ATTY.exe) permettant d'envoyer des commandes discrètes (élément par élément) via un ordinateur connecté (Annexe 17). Les valeurs de sorties sont des transmittances ainsi que 3 valeurs numériques permettant de calculer la température.

4.2.4 Cycle De Mesure General

De manière générale, un cycle de mesure, que ce soit pour le pH ou l'alcalinité, se déroule selon une succession d'étapes regroupées dans le Tableau 4.3 :

Étapes	Opération
1	Rinçage de la Cellule
2	Mesure aux 3 longueurs d'ondes (Blanc)
3	Mesure de la Température
4	Injection Indicateur
5	Agitation
6	Mesure aux 3 Longueurs d'Ondes (Mesure)
7	Mesure de la Température

Tableau 4.3 Etapes successives d'un cycle de mesure du pH ou de l'Alc.

4.3 BILAN DE FONCTIONNEMENT

4.3.1 Configuration Du Montage

Le montage est présenté dans les photos de la Figure 4.5. L'eau est amenée dans les cellules par une pompe péristaltique via des tuyaux en tygon R3603. Afin de pouvoir effectuer la mesure dans le noir, le capteur est placé dans une valise en aluminium. Dans l'état de développement précoce du capteur, deux cartes sont nécessaires, une pour le pH, une pour l'alcalinité. En d'autres termes, la première carte (pH) permettra seulement l'allumage des LEDs correspondantes (435 nm, 575 nm et 810 nm) et le fonctionnement de la micropompe et de l'agitateur de la cellule pH. Il en est de même pour l'alcalinité. Il est prévu par la suite de

faire une carte unique et commune aux deux paramètres. Les colorants sont amenés de réserves de colorants (flacons) connectés aux micro-pompes permettent l'injection par le dessous des cellules.

Ce montage, résolument de laboratoire, va permettre d'effectuer les premiers tests de fonctionnement du capteur, sans même encore de parler de mesure de pH ou d'alcalinité. Il s'agira de vérifier la stabilité du spectrophotomètre, de sa précision (répétabilité), de définir les volumes délivrés par les micro pompes, etc..

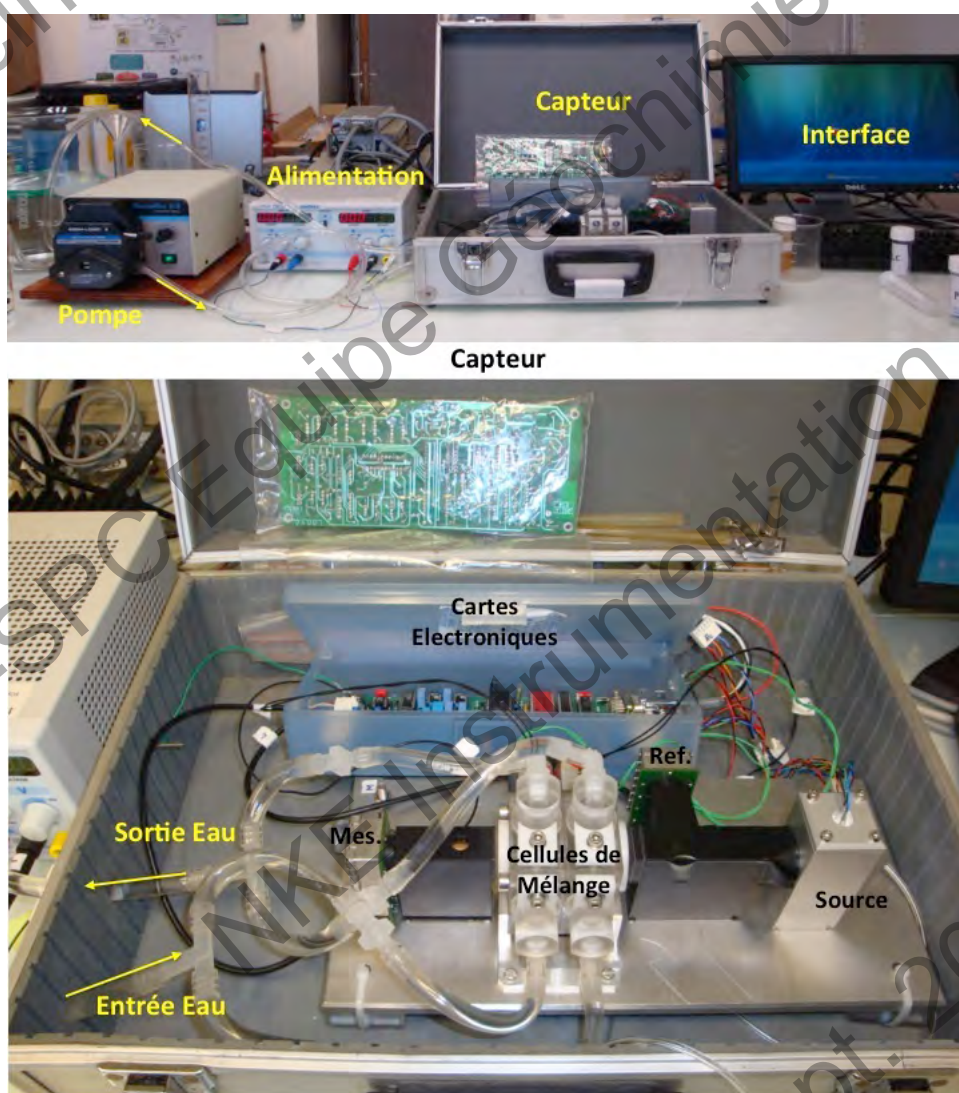


Figure 4.5 Configuration du Montage pour le bilan de fonctionnement préliminaire

4.3.2 Bruits Electriques

La masse de la carte est reliée au socle du prototype. Afin de vérifier si du bruit électrique interfère dans la mesure du signal, 10 mesures du même blanc sont effectuées sur les deux cellules sur deux heures. La transmittance à 810 nm permet de détecter d'éventuelles interférences électriques. Sur ces 10 mesures, pour les deux cellules, T810 varie seulement de 1 à 2 digits. On peut conclure à l'absence de bruit électrique et à une carte bien isolée des interférences électriques (Annexe 18).

4.3.3 Bulles

Pour ce qui est des bulles, des mesures de blanc sont effectuées après circulation d'eau dans la cellule. La mesure à 810 nm permettra de détecter la présence éventuelle de bulles. Même en faisant varier le débit et la durée de rinçage, la transmittance reste très stable (Annexe 18).

La configuration du montage peut influencer la présence de bulles. En effet, la position de la pompe par rapport à la cellule a des conséquences quelques peu différentes. Afin de limiter la présence des bulles, il est préférable de mettre la pompe en aval de la cellule, donc adopter le montage « tirant ». Une sous-pression se crée dans la cellule, dilatant les bulles d'air. Ces dernières, devenues plus grosses, peuvent plus facilement être chassées. Le désavantage de ce montage est la nécessité d'avoir une pompe plus puissante, contrairement au montage dit « poussant ». Dans cette configuration, la pompe est en amont de la cellule et l'introduction d'eau dans cette dernière entraîne une augmentation de la pression à l'intérieur, rendant les éventuelles bulles présentes plus petites et par conséquent moins délogeables. Les deux configurations ont été testées et les résultats sont similaires.

4.3.4 Stabilité Du Signal

Afin de vérifier la constance du signal, quatre solutions sont préparées (deux pour le pH et de pour l'alcalinité). Une solution de CR ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) est diluée 100 fois dans NaOH ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) (CR totalement sous sa forme basique) et diluée 50 fois dans une solution de pH=4 (CR totalement sous la forme acide). Une solution de BBP ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) est diluée 40 fois dans une solution de soude à $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (forme basique) et 20 fois dans une solution d'HCl ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)

(forme acide). Un litre de chaque solution est analysé 10 fois, en faisant pour chaque répétition, une mesure de blanc avant la mesure de la solution colorée.

Pour chaque mesure de blanc, on retrouve bien la valeur de blanc mesuré au tour précédent, signe que la cellule se rince bien. Les variations de la transmittance à 810 nm sont du même ordre que dans les tests précédents. Le Tableau 4.4 résume les écart type (en unité de D.O) pour les 10 mesures sur les 4 solutions.

	A_{435}	A_{575}	A_{592}
CR Basique	0.0005	0.0011	
CR Acide	0.0022	0.0003	
BBP Basique	0.0002		0.0006
BBP Acide	0.0018		0.0003

Tableau 4.4 Stabilité du signal : Ecart à la moyenne (n=10)

Les cellules grisées correspondent à l'écart-type des mesures à la longueur d'onde d'absorbance de la forme absente. Ces écarts-type sont quasi nuls car la solution n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Ce sont donc les cellules blanches du Tableau 4.4 qui sont à considérer. De manière générale, les écarts-type sont relativement faibles. Ceux des formes basiques sont plus petits que ceux des formes acides, cela étant dû au fait que le spectre de la forme acide est beaucoup plus large que celui de la forme basique (voir spectres des indicateurs section 2.2.1), d'où une dispersion plus importante des absorbances de ces formes. D'autre part, aucune tendance à la hausse ou à la baisse du signal n'est observée.

4.3.5 Injection

4.3.5.1 Premières Expériences et Premier Écueil

Ayant montré que la mesure était stable, une des voies de contrôle du volume délivré par les pompes est le suivi des absorbances (ou transmittances) suite à un ajout d'indicateur. Cela permet d'avoir une information quant à la répétabilité des pompes. Pour la justesse du volume délivré, si l'on suit cette approche via la mesure, il pourrait être comparé par la mesure d'une solution préparée à l'extérieur donc de concentration connue.

L'expérience est réalisée à travers une mesure de l'alcalinité de la cellule (la cellule pH est débranchée du circuit d'eau et remplie avec de l'eau MQ). L'échantillon est de l'eau d'Evian

diluée par deux (Evian*, $\text{Alc} \sim 2950 \mu\text{M}$). Ici, ce n'est pas la justesse de la mesure que l'on recherche mais l'évaluation de la précision et de la justesse des pompes. La CWA a été adaptée par rapport à celle utilisée précédemment sur le spectrophotomètre du laboratoire (voir section 3.2.1.1) et en particulier sur sa concentration en HFO. On injecte la CWA dans la cellule en 4 coups de pompes²⁵, soit $200 \mu\text{L}$ théorique. La cellule faisant $6,3 \text{ mL}$, le facteur de dilution est de 31,5. Les tests sur le spectrophotomètre du laboratoire utilisaient une solution diluée seulement 21,5 fois. La CWA préparée contient (en théorie) $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ de HFO. La concentration de HFO dans la cellule sera donc de $3,810 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, concentration adaptée à la mesure d'une alcalinité Evian/2 (environ 75% de la quantité de HFO). La titration nous donne $F_{\text{OCWA}} = 1,22634 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ($F_{\text{OT}} = 3,863 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Les concentrations de BPB et de NaCl étant inchangées dans la CWA, elles seront (toujours en théorie) de $6,349 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (BPB) et de $6,349 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (NaCl) dans la solution mesurée.

Les résultats sont regroupés dans la première colonne du Tableau 4.5. Une tendance à la hausse de A_{592} est enregistrée. Dire qu'elle est significative est délicat car elle redescend à la fin de l'expérience. Il faudrait des mesures sur un temps plus étendu pour pouvoir tirer des conclusions. Un mauvais rinçage de la cellule, donc une accumulation du colorant et une augmentation de A_{592} pourraient en être la cause mais ce n'est pas le cas car les blancs mesurés à chaque « cycle » reviennent à leur valeur initiale, signe d'un rinçage efficace.

Ces considérations restent secondaires, comparées à la suivante. Les absorbances enregistrées sur le capteur sont anormalement basses, comparées à celles obtenues sur le spectrophotomètre du laboratoire (pour une neutralisation de 75%, environ 0,35 DO). Il est vrai que le facteur de dilution est plus important (+33%) ainsi que le trajet optique (+10%). Aussi, le fait que les bandes passantes des LEDs soient beaucoup plus larges que celle de la lampe du spectrophotomètre va dans le sens de cette baisse (40 à 50 nm contre 1 nm). Une fois les absorbances enregistrées sur le capteur ramenées « aux conditions du laboratoire » (dilution et trajet optique), les écarts restent énormes (Tableau 4.5) et il n'est pas raisonnable d'attribuer

²⁵ Le nombre de coups de pompe est limité. En effet, on doit connaître avec précision la quantité de HFO dans la cellule. Multiplier les coups de pompe risquerait de faire sortir de la cellule un peu de CWA, biaisant les calculs. 4 coups de pompes (2 sec) semblait un bon compromis. Par la suite et vidéo à l'appui, la CWA étant plus dense que l'eau, il a été montré qu'il n'y avait aucun risque de perte de colorant si l'injection est réalisée par le bas et ce pour au moins une dizaine de coups de pompe.

cette chute des absorbances à la seule différence de bande passante de la source lumineuse et aux modifications qu'aurait pu subir l'échantillon durant l'expérience (typiquement absorption de CO₂).

La stabilité de la mesure ayant été vérifiée, cette baisse serait donc à priori due à un volume de colorant délivré anormalement bas. Pour s'en assurer, le mélange est effectué à l'extérieur dans une fiole puis injecté à l'aide d'une seringue directement dans la cellule. Les valeurs mesurées sont alors beaucoup plus cohérentes avec celles de l'expérience laboratoire (environ 0,35) (Tableau 4.5) et beaucoup plus stables que celles effectuées par l'injection via les micro pompes à la vue des écarts-type.

Répétition	Injection Micropompes		Mélange Extérieur	
	A ₄₃₅	A ₅₉₂	A ₄₃₅	A ₅₉₂
1	0,0028	0,0850	0,0971	0,3130
2	0,0022	0,0686	0,0971	0,3130
3	0,0030	0,0795	0,0973	0,3131
4	0,0014	0,0784	0,0973	0,3131
5	0,0039	0,0865	0,0974	0,3131
6	0,0039	0,0924	0,0975	0,3132
7	0,0040	0,0975	0,0975	0,3134
8	0,0038	0,1021	0,0975	0,3132
9	0,0044	0,1149	0,0974	0,3133
10	0,0045	0,1203	0,0974	0,3135
11	0,0045	0,1157	0,0975	0,3133
Moyenne	0,0035	0,0946	0,0974	0,3132
Écarts-Type	0,0010	0,0171	0,0001	0,0002

Tableau 4.5 Absorbances mesurées sur un mélange préparé dans la cellule avec la micro pompe et un mélange (de référence) préparé à l'extérieur.

4.3.5.2 Modifications de la Cellule

Le problème vient donc bien de l'injection du colorant. Suite à des discussions avec Mr Danguy, le problème pourrait se situer au niveau des clapets anti-retour présents dans le conduit d'entrée et de sortie de chaque cellule (Annexe 16). Ce dispositif, présent en entrée et en sortie de cellule empêche les éventuelles rétroactions de l'eau durant la mesure (bloquage de la sortie d'eau par l'entrée et bloquage du retour d'eau dans la cellule par la sortie). Il existe de

nombreux types de clapets-anti retour mais ceux utilisés dans le capteur sont à bille (Figure 4.6).

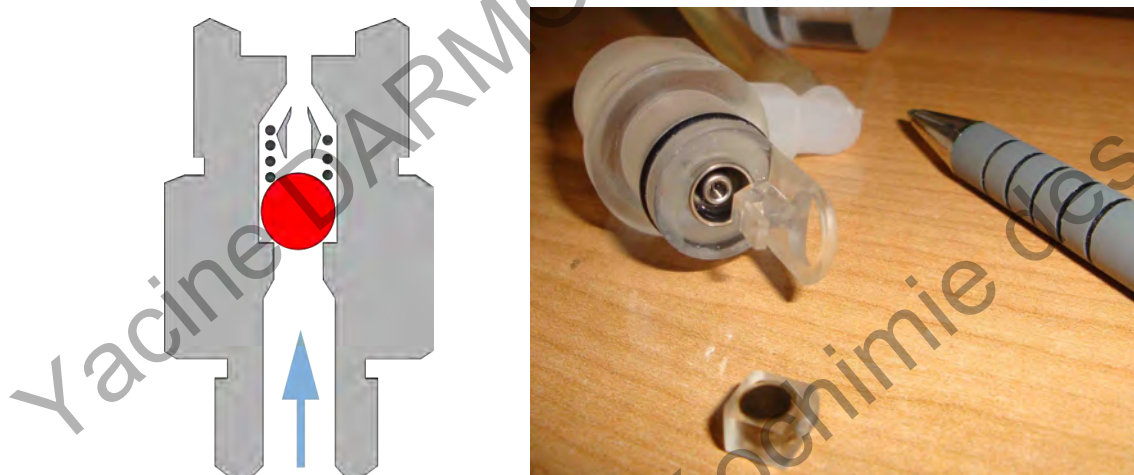


Figure 4.6 Clapet anti-retour à bille – Schéma Général et clapet d'entrée de la cellule (avec le porte agitateur intégré).

La surpression dans la cellule, engendrée par l'injection du colorant, n'est pas suffisante pour pousser la bille du clapet et laisser échapper un volume d'eau (égal au volume injecté, 50 μ L). Les micro pompes sont constituées d'un électroaimant entraînant une membrane poussant des volumes de colorant dans la cellule (50 μ L) par des mouvements de va et vient. La charge engendrée par l'injection n'est donc a priori pas assez puissante. La solution la plus évidente est d'enlever ces clapets et c'est ce qui a été d'ailleurs fait. Le capteur est donc retourné à l'INSU dans les mains expertes de M. Danguy. Aussi, afin d'éviter tout retour d'eau dans la cellule qui viendrait « diluer » la solution mesurée, la section des conduits de sortie a été réduite.

Le prototype de retour avec ses cellules modifiées, le volume délivré par les pompes est à nouveau testé. Les volumes injectés seront cette fois-ci contrôlés de manière plus directe via une pesée précise. Une réserve de colorant est placée sur une balance de précision, un tuyau relié à la micro pompe plongeant dedans. Les volumes sont calculés via la différence de masse après 10 coups de pompes, la différence de masse suite à 1 coup de pompe étant difficilement mesurable. Cette méthode nécessite une connaissance précise de la masse volumique du fluide injecté. Dans un premier temps, de l'eau distillée est utilisée. Les corrections de poussée

d'Archimède dans l'air et de dilatation de l'eau en fonction de la température et de la pression atmosphérique ont été prises en compte pour une meilleure justesse. Les pompes délivrent des volumes répétables ($n=10$) et légèrement au dessus des spécifications du constructeur ($50 \pm 1 \mu\text{L}$, détails en Annexe 19) :

Volume délivré par la pompe pH : $53,08 \pm 0,36 \mu\text{L}$

Volume délivré par la pompe Alc : $53,17 \pm 0,56 \mu\text{L}$

4.3.5.3 Expériences Suivantes – Tout ne tient qu'à un fil ...

Quelques jours et tests plus tard, fort d'avoir réglé le problème d'injection, la méthode initialement proposée de suivre les concentrations dans la cellule avec une mesure est retenue. Avant de commencer une injection, un cycle de mesure commence toujours par un blanc. Ayant totalement la main sur les différentes commandes, plusieurs mesures de blanc sont réalisées, ne serait ce que pour vérifier la stabilité de la ligne de base. La stupéfaction fut grande à la vue des résultats présentés dans la Figure 4.7. Aussi, le montage « gravimétrique », (pesée de la baisse de masse de la réserve de colorant) était encore en place. Une dizaine de répétitions ont livré un verdict sans appel : le volume moyen d'un ajout est de $36 \pm 1 \mu\text{L}$ soit une diminution de quasiment 20% par rapport au volume nominal annoncé par le constructeur. Les clapets ayant été enlevés, le problème ne pouvait plus venir de là. Un examen plus approfondi des pompes était nécessaire afin de comprendre d'où provenaient ces résultats complètement déroutants.

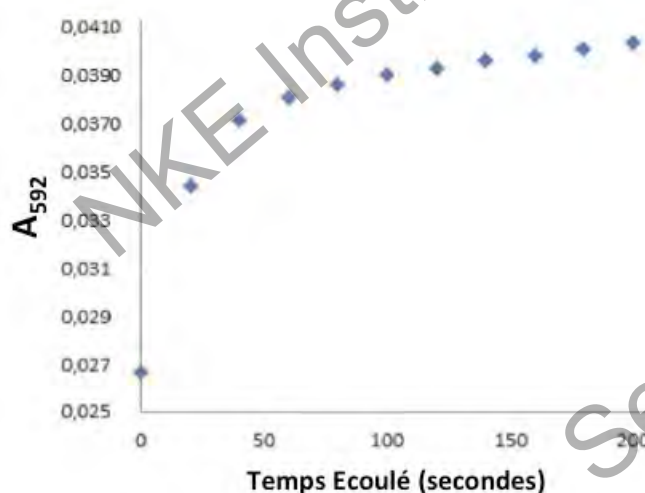


Figure 4.7 Evolution de A_{592} au cours du temps (Cellule Alc, Blanc NaOH 0,01 M, colorant chargé dans la pompe)

Un démontage s'est imposé afin d'étudier de plus près l'erreur de volume constatée. La micro pompe est accolée à la cellule (Figure 4.8). Elle est séparée de cette dernière par des clapets anti-retour. Ils ne sont pas à bille comme dans ceux de la cellule mais consistent en de petits objets souples s'ouvrant au passage du fluide et reprenant leur forme après.

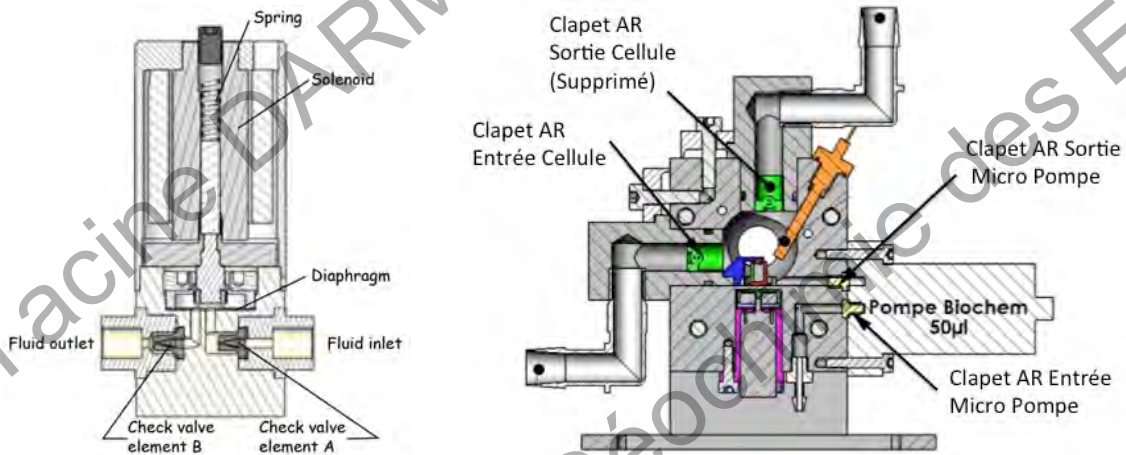


Figure 4.8 Schéma détaillé d'une micro pompe (modèle général) et adaptation sur la cellule de mélange

En observant de plus près ces clapets anti-retour (Figure 4.9), une impureté (cheveu, poussière..) était coincée dans l'un d'eux.



Figure 4.9 Impuretés dans un clapet anti-retour, cause des problèmes d'injection

Une observation attentive de la structure interne de la pompe conduit à l'hypothèse suivante : dans la Figure 4.7, A_{592} augmente rapidement dans les premières secondes puis plafonne, exactement comme si le volume mort (colorié en rouge dans la Figure 4.10) se déversait dans la cellule, la fermeture complète du clapet anti-retour n'étant pas possible. Une

fois le volume diffusé, l'augmentation stagne assez rapidement. Aussi, l'impureté gêne aussi l'ouverture du clapet, vu les volumes anormalement bas, calculés par l'expérience de pesée.

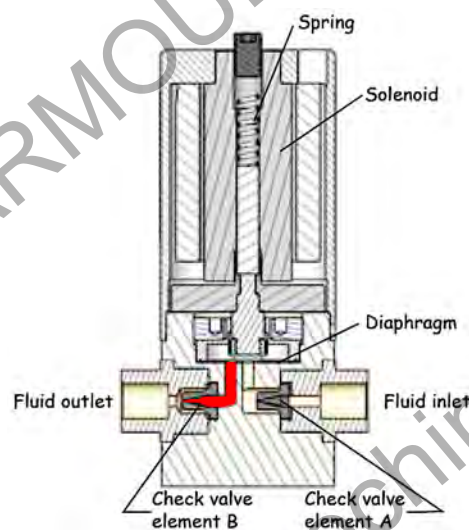


Figure 4.10 Volume mort diffusant dans la cellule, le clapet anti-retour n'étant pas hermétique.

Une fois les clapets anti-retour nettoyés sous microscope optique à cause de leur petite taille, l'expérience est reconduite afin de vérifier une éventuelle diffusion de colorant. L'expérience est réalisée sur les deux cellules, chacune utilisant son réactif (solution de CR pour le pH et CWA pour l'Alc). L'absorbance dans la cellule (à différentes concentrations) est suivie au cours du temps (mesure toutes les 10 secondes pendant 3 minutes, $n=19$). Les colorants sont bien sur « chargés » dans les micro-pompes, prêts à être injectés. C'est la forme basique des indicateurs qui est suivie étant la plus sensible. Une solution de NaOH 0,01 M est donc utilisée comme échantillon. Les solutions réactives sont les mêmes que celles utilisées précédemment.

Les résultats sont exprimés en terme d'écart à la moyenne (écart-type) dans le Tableau 4.6. Quelques graphiques sont aussi présentés en terme d'illustration dans la Figure 4.11. Les absorbances mesurées ne montrent aucune tendance, ni à la hausse ni à la baisse des absorbances mesurées, et ce peu importe la concentration d'indicateur dans la cellule. Aussi, les mesures sont très répétables sur ce court laps de temps mais montre un fonctionnement

excellent du système optique et de l'homogénéisation de la solution²⁶ pour les deux cellules. De manière générale, la dispersion des mesures augmente avec la concentration d'indicateur dans la cellule, représentée par les coups de pompe mais reste inférieure à 0,001 uDO sauf pour le CR à sa plus forte concentration, l'absorbance trop importante (1,54) saturant les détecteurs du spectrophotomètre. 0,0028 uDO restent malgré tout une dispersion très faible, voire négligeable.

Coups de Pompe	A_{575} (CR)	A_{592} (BPB dans CWA)
0	$0,0002 \pm 0,0002$	$-0,0005 \pm 0,0002$
1	$0,3417 \pm 0,0004$	$0,1437 \pm 0,0004$
2	$0,7086 \pm 0,0007$	$0,2889 \pm 0,0002$
3	$1,1119 \pm 0,0008$	$0,4074 \pm 0,0003$
4	$1,5386 \pm 0,0028$	$0,5346 \pm 0,0005$
5		$0,7343 \pm 0,0006$
6		$0,9733 \pm 0,0009$

Tableau 4.6 A_{575} et A_{592} mesurés à différentes concentrations (coups de pompe) et écarts-types associés (n=19, 3 minutes).

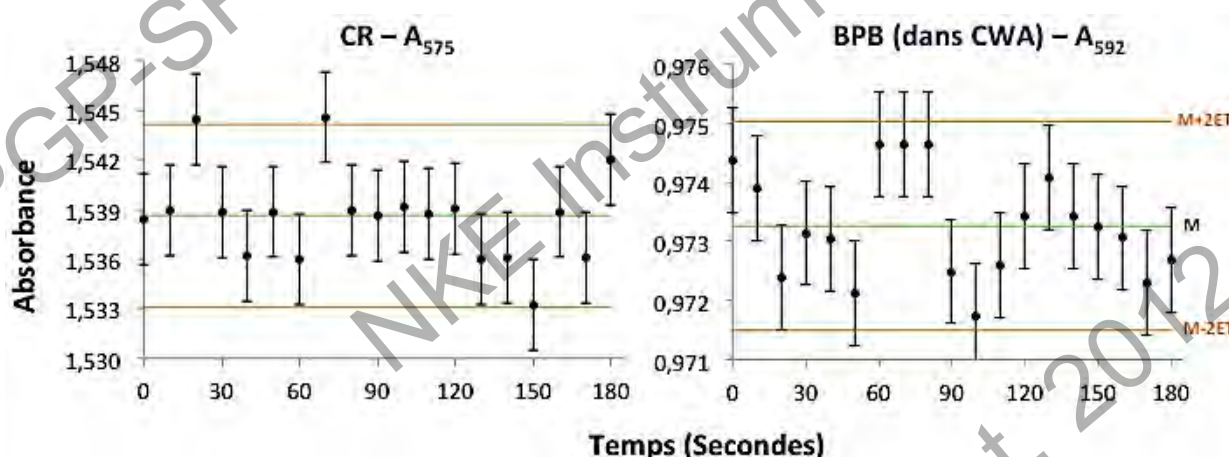


Figure 4.11 A_{575} et A_{592} mesurés sur 3 minutes – Graphiques de Contrôle – Exemples avec les plus fortes concentrations pour les deux indicateurs.

²⁶ L'homogénéisation du mélange échantillon-indicateur est réalisée dans la cellule par un agitateur magnétique entraîné par un moteur situé à l'extérieur. La durée d'agitation a été par sécurité fixée à 20 secondes mais sera par la suite optimisée en vue de l'automatisation de la méthode.

Les problèmes d'injection de volume ayant été identifiés et ayant trouvé une issue, les volumes des pompes peuvent être établis. On procède une nouvelle fois par gravimétrie, en pesant la réserve de colorant entre 10 ajouts successifs. Les répétitions sont portées à 100 afin d'établir une statistique robuste. Aussi, l'eau distillée est remplacée par les colorants. N'ayant pas la même masse volumique que l'eau, la masse volumique des colorants est déterminée à l'aide d'un pycnomètre. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.7 suivant. Ces volumes sont encore légèrement au dessus de ceux spécifiés par le constructeur et la répétabilité est excellente.

	Solution CR	CWA
Densité	0.9991	1.0825
Volume Moyen (μL)	54.15	53.89
Ecart-type (μL)	0.08	0.07

Tableau 4.7 Masse Volumique des Indicateurs, volumes moyens délivrés et Ecarts-type (n=100)

Ce sont ces volumes qui seront dorénavant utilisés pour les calculs, fixant ainsi le facteur de dilution des indicateurs qui peut aisément être calculé suivant le nombre de coups de pompe considéré et ce, tant que la configuration du montage ne sera pas modifiée. Cette expérience a, en tout, cas permis de montrer à quelle hauteur les préoccupations en terme de soin et de propreté doivent être placées pour qu'une telle situation ne se reproduise pas.

4.3.6 Linéarité De La Loi De Beer-Lambert

Les considérations déjà énoncées dans le paragraphe 2.2.2 justifient pleinement que l'expérience de validité de la loi de Beer-Lambert soit menée sur le spectrophotomètre du capteur. Les échantillons sont d'ailleurs les mêmes, permettant de présenter les indicateurs uniquement sous l'une de leur forme (solutions pH=4 et HCl 0,01 M pour la forme acide de CR et BPB respectivement et NaOH 0,01 M pour la forme basique des deux indicateurs). Chaque mesure est obtenue après un cycle complet (mesure de blanc, injection, agitation, mesure). Plusieurs solutions concentrées d'indicateur sont préparées afin de ne jamais dépasser quatre coups de pompe successifs et ainsi éviter l'éventuelle perte d'indicateur par le haut de la cellule. Les concentrations théoriques sont calculées grâce aux volumes des pompes déterminés précédemment (Tableau 4.7). Les résultats sont présentés dans la Figure 4.12.

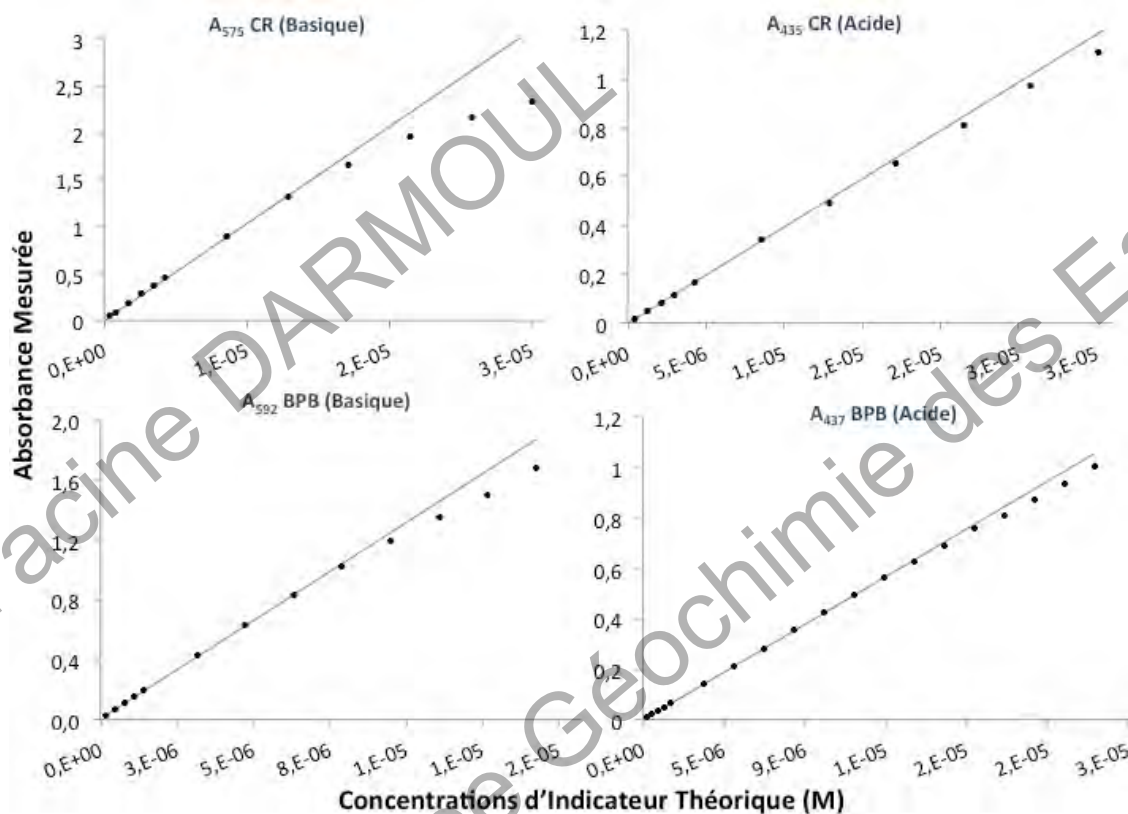


Figure 4.12 Variations de la DO du CR et du BPB (dans la CWA) en fonction de leur concentration dans la cellule.

Rouge de Crésol Les densités optiques varient linéairement jusqu'à des absorbances de 1,3 (forme basique) et 0,7 (forme acide), correspondant à une concentration d'environ 1.10^{-5} M et $2,1.10^{-5}$ M respectivement. Le décrochement est moins marqué pour la forme acide, son absorbance étant encore relativement faible (<1).

Bleu de Bromophénol Les densités optiques varient linéairement jusqu'à des absorbances de 1,2 (forme basique) et 0,8 (forme acide), correspondant à une concentration d'environ $1,5.10^{-5}$ M et $1,9.10^{-5}$ M respectivement.

Il est important de veiller à ne jamais dépasser ces concentrations, sous peine d'une mesure biaisée. De manière générale, on se place toujours dans la situation où l'on mesure des absorbances inférieures à l'unité. Les solutions précédentes contiennent l'indicateur uniquement sous l'une de ses formes fixant ainsi une limite haute aux absorbances (pour une concentration donnée). Une marge de manœuvre existe afin d'améliorer la sensibilité de la mesure en augmentant la concentration au delà de celles indiquées. En effet, lors d'une mesure, l'indicateur est présent sous ses deux formes. Supposons le cas (idéal) où les deux formes de

l'indicateur sont en quantité égale (le pH de l'échantillon est égal au pK_L). Les limites de concentrations données précédemment sont dans ce cas multipliées par 2, la concentration de chaque forme étant réduite de moitié.

L'expérience précédente a montré, dans le domaine de validité de Beer-Lambert, que les pompes délivrent des volumes répétables. Pour contrôler le volume délivré par les micro pompes, les concentrations théoriques d'indicateur sont comparées à celles qui peuvent être calculées via les mesures d'absorbances de l'expérience. Ce calcul nécessite la connaissance des coefficients d'extinction molaire des indicateurs et la concentration en indicateur dans la cellule L_T calculée avec (2.30). Ils sont tirés d'une expérience faite après le retour du prototype (suite au retrait du clapet de sortie de la cellule) mais avant les soucis rencontrés avec les clapets de la micro pompe. Les volumes étant alors connus ($pH : 53,08 \pm \mu L$; $Alc : 53,17 \pm 0,56 \mu L$), les concentrations en indicateurs sont calculables. Il était nécessaire d'avoir des valeurs de coefficients d'extinction molaires indépendantes de l'expérience du jour afin de pouvoir juger de la qualité des volumes injectés. Les résultats sont présentés sous la forme d'une corrélation entre la concentration théorique d'indicateur dans la cellule - calculée à partir des volumes du Tableau 4.7 - et la concentration « mesurée », calculée via les absorbances mesurées de la Figure 4.12, connaissant une valeur à peu près fiable de coefficients d'extinction molaire.

Un seul exemple de corrélation montrant la plus grande différence entre théorie et calcul (BPB solution basique) est présenté dans la Figure 4.13. L'ensemble des résultats (concentrations reportées en Annexe 20) est très satisfaisant vu les paramètres des corrélations (Tableau 4.8) et précisément les pente des droites, proches de l'unité, signe d'un volume ajouté proche du volume théorique. Les concentrations ne diffèrent que très peu l'une de l'autre (Tableau 4.8). La concentration calculée étant supérieure ou inférieure (pente > 1 et < 1 respectivement) à la concentration théorique selon les données utilisées. Ces différences proviennent soit de volumes injectés plus grands (ou plus petits, respectivement) que ceux donnés dans le Tableau 4.7, soit les coefficients d'extinction molaire utilisés étaient légèrement sous-estimés (ou sur-estimés respectivement).

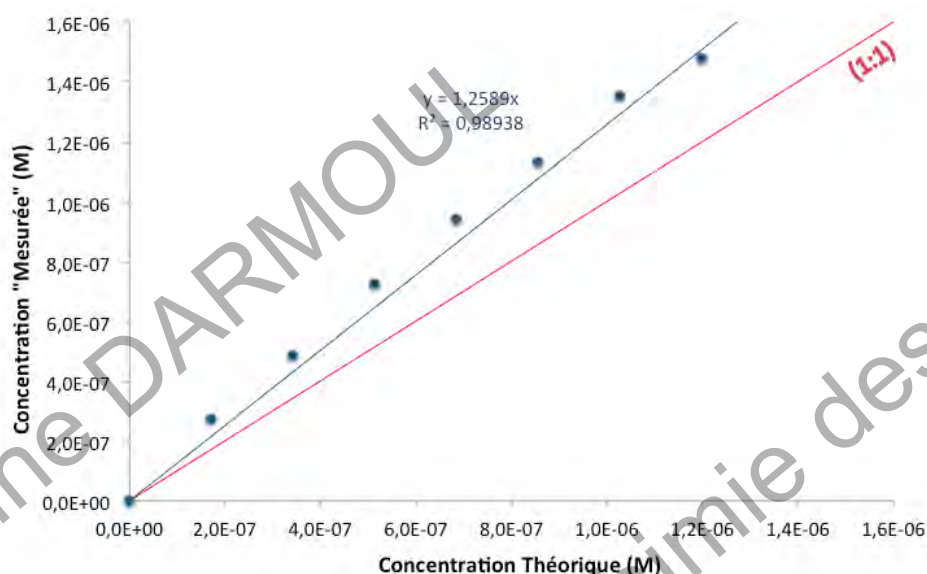


Figure 4.13 Comparaisons des concentrations théoriques et « mesurées ». BPB Basique

	CR Basique	CR Acide	BPB Basique	BPB Acide
Pente Corrélation	0,979	1,065	1,192	0,907
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999
Écart moyen à la Conc. Théo. (μM)	-0,09	+0,27	+1,8	-0,16

Tableau 4.8 Paramètres des Corrélations Concentrations Théoriques – Concentrations « mesurées » et différences moyennes

4.4 PREMIERES MESURES « GRANDEUR NATURE » : MAC-1

4.4.1 Matériel et Méthode

La mission MAC-1 (12-16 Juillet 2010) fut l'occasion idéale de faire quelques tests avec le capteur suite à cette longue phase de laboratoire. Ils furent limités à quelques mesures ponctuelles d'eau fraîche du lac afin d'évaluer les performances de la méthode de mesure spectrophotométrique du pH et de l'Alc. En effet, le fait de déplacer un « montage de laboratoire » (Figure 4.5) sur le terrain a rendu les manipulations un peu contraignantes mais mémorables (Figure 4.14).



Figure 4.14 MAC-1 . Les premières mesures d'APASCH dans le milieu naturel

Il n'a pour l'instant pas été question dans les mises au point précédentes, de mesures de pH, ni d'alcalinité. Ce calcul nécessite la connaissance des rapports de coefficients d'extinction molaire des indicateurs. Ceux calculés sur le spectrophotomètre du laboratoire (Chapitre 3) n'étant pas utilisables ici, le spectrophotomètre étant différent. On utilisera pour les calculs des données acquises durant la phase de mise au point, les constantes de dissociation étant quant à elles, indépendantes de l'appareil de mesure utilisé. Quoiqu'il en soit, les tests suivants sont exploratoires, une justesse accrue n'étant pas la priorité.

La méthode de mesure spectrophotométrique du pH ne nécessite pas de connaître avec exactitude le volume de colorant délivré, dans la mesure où le rapport des absorbances est utilisé pour le calcul. Par contre, l'ajout de CR modifie légèrement le pH de l'échantillon, ce dernier étant faiblement tamponné ($I \sim 0,005 \text{ M}$). Sachant que la variation de pH est proportionnelle à la quantité d'indicateur ajouté, une extrapolation permet de remonter à la valeur du pH de l'échantillon avant l'addition. L'extrapolation est faite ici avec le minimum vital, deux points de concentration. Environ $100 \mu\text{L}$ (2 coups de pompe) de solution de CR ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sont injectés et la mesure est faite après agitation ($\sim 15 \text{ sec}$). Le circuit est rincé. La manipulation est répétée avec cette fois-ci un volume injecté doublé. En parallèle, la mesure du pH est effectuée par potentiométrie avec un pH-mètre de terrain (Metrohm) initialement calibré avec des tampons de pH commerciaux.

L'alcalinité, contrairement au pH, nécessite une connaissance précise du volume de CWA injecté. N'étant pas sûr de la quantité délivrée par les pompes, le problème est contourné en réalisant le mélange échantillon-CWA séparément dans une fiole puis de l'injecter dans la cellule du capteur à l'aide d'une seringue. La mesure est ensuite réalisée aux trois longueurs d'onde de travail sans autre manipulation. Dans ce mélange, la CWA est diluée 33 fois. Ce facteur de dilution est proche de celui qui aurait été utilisé si l'injection avait été réalisée avec les pompes (4 coups de pompe, facteur de dilution : 31,5). En parallèle, l'alcalinité des échantillons testés est mesurée par la méthode de Gran afin d'évaluer les performances de la méthode. Il convient, comme pour le CR, de déterminer les coefficients d'extinction molaire du BPB et la quantité de HFO dans la CWA. Le principe de calibration au laboratoire n'est pas réalisable ici (voir section 3.2.1.2.2). La gamme d'alcalinité (virtuelle) obtenue au laboratoire par l'ajout successif de NaOH est remplacée par une gamme d'alcalinité (4 points, 1 à 4 mM), préparée à partir d'une solution de Na_2CO_3 0,5 M préalablement titrée. A noter qu'une mole de CO_3^{2-} comptera pour le double dans l'alcalinité. Avec cette gamme, on peut tracer la corrélation $A_{592} = f(A_{435})$ et ainsi en déduire les paramètres optiques du colorant. B_{592} est déterminé en mesurant l'absorbance de la solution la plus concentrée de la gamme (l'alcalinité excédant la quantité d'acide formique présente, BPB est totalement sous sa forme basique). La calibration est encore raccourcie, en calculant directement ϵ_2 avec ϵ_4 et la pente de la corrélation précédente. Ainsi, il n'est pas nécessaire de faire une mesure dans une solution « Acide ». La calibration effectuée, la méthode est testée sur Evian*, deux répliquats sont effectués afin de soutenir un minimum le résultat obtenu sur un échantillon d'eau du lac.

4.4.2 Résultats

4.4.2.1 pH

Afin de tester les paramètres et le fonctionnement du capteur avant le cycle, un test est effectué en conditions avec de l'eau fraîchement prélevée du lac. Le pH est d'abord mesuré à l'électrode (électrode de terrain Metrohm préalablement calibrée); la valeur lue est 8,12.

Deux mesures spectrophotométriques sont effectuées et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.9 et la Figure 4.15.

	A_{575}	A_{437}	R'	pH
ESSAI 1				
2 cps	0,2990	0,1551	0,5187	8,131
4 cps	0,5455	0,3066	0,5622	8,094
ESSAI 2				
2 cps	0,3093	0,1610	0,5205	8,129
4 cps	0,5461	0,3025	0,5540	8,100

Tableau 4.9 Test pH Eau Fraîche Aiguebelette MAC-1. Absorbances Mesurées, leur rapport et pH associé

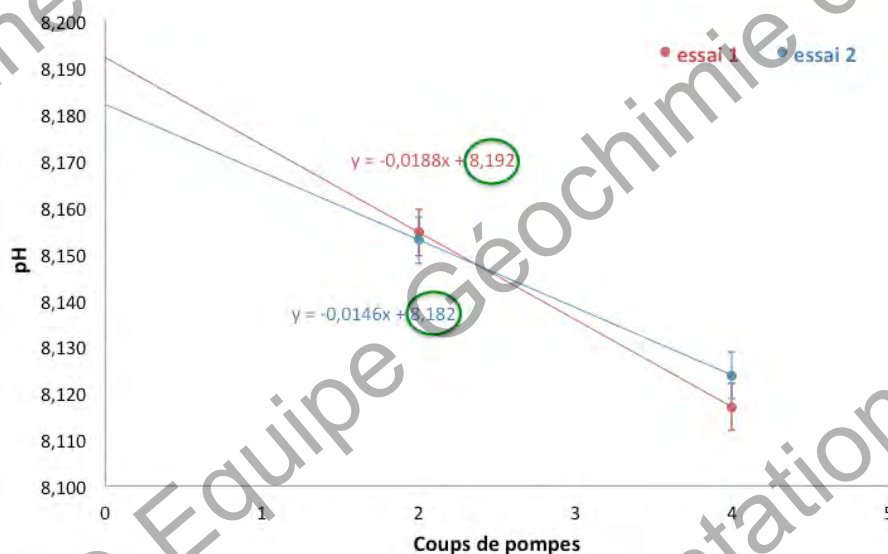


Figure 4.15 pH calculé en fonction du nombre de coups de pompe délivrés (barre d'erreur : $\pm 0,005$ unité pH, $n=3$)

Une extrapolation à aucune addition permet de calculer le pH de l'échantillon qui est par conséquent l'ordonnée à l'origine des droites. Pour chaque point, la mesure est effectuée à trois reprises. Le pH calculé lors des deux essais ne sont pas significativement différents vu les incertitudes.

4.4.2.2 Alcalinité

F_{OCWA} est d'abord déduit d'une titration de la CWA diluée 20 fois. Le facteur de dilution étant pris en compte, F_{OT} est fixé à 3925 μM . La gamme composée de 4 solutions (1, 2, 3 et 4 mM) et permet de déterminer les paramètres optiques de l'indicateur. Les quatre points de la gamme forment une droite dans des diagrammes corrélant les deux absorbances. De la pente de cette droite ($= -2,941$) et du calcul de e_4 (valeur de R' dans l'étalon 4 mM, $= 0,061$), e_2 est

calculé (= 2,491) (Figure 4.16). Les données d'absorbances sont regroupées dans le Tableau 4.10.

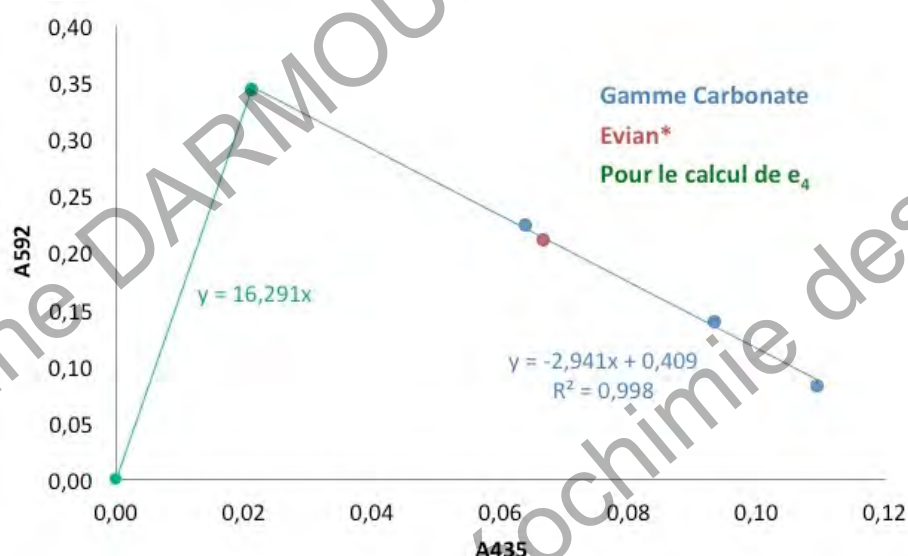


Figure 4.16 MAC-1 . APASCH . Gamme d'étalonnage et Mesures d'Evian*

CALIBRATION	Et. 1	Et.2	Et. 3	Et. 4
A'_{435}	0,1092	0,0933	0,0638	0,0211
A'_{592}	0,0818	0,1386	0,2246	0,3437
MESURE	Evian*	« 2 mM »	« 2,5 mM »	Echantillon
A'_{435}	0,0601	0,0882	0,0725	0,0662
		0,0882	0,0724	0,0665
A'_{592}	0,1971	0,1404	0,1804	0,1918
		0,1404	0,1803	0,1920
Alc Calculée ²⁷ (μM)	3013	1986	2459	2569
		1986	2458	2565

Tableau 4.10 Test Alc Eau Fraiche Aiguebelette MAC-1. Absorbances Mesurées, Alc associées pour les calibrations et les tests sur un échantillon naturel.

²⁷ On utilise ici Alc_{3b}, mais avec e₂^(S) car calculé via la pente de la corrélation

Les résultats sont très satisfaisants pour des premiers tests, la précision étant excellente sur 2 répétitions et les erreurs étant inférieures à 2%. Ces écarts sont à considérer avec précaution car les solutions n'ont pas été titrées selon la méthode de Gran et donc leur alcalinité est par conséquent plus ou moins bien connue. L'alcalinité calculée pour l'eau du lac est en très bon accord avec les valeurs obtenues par la méthode spectrophotométrique et la titration de Gran au laboratoire (article).

La relation empirique décrite dans la partie 2.3.2.4 peut aussi être exploitée comme une droite d'étalonnage externe classique (connaissant A_{592} qui est mesurée, Alc est calculée via l'équation de la corrélation). Les alcalinités sont légèrement plus faibles (- 40 à 50 μM) que celles calculées par la méthode précédente mais les conclusions restent inchangées. Du fait de ces fondements empiriques, la méthode utilisant les paramètres optiques de l'indicateur est préférable. Utiliser une droite de calibration sous entend des conditions de mesures identiques à tous les points de vue et la mesure dans le milieu naturel ne répond pas du tout à ce critère.

Suite aux nombreux échanges de cartes (mesure de pH ou d'alcalinité), les connecteurs des cartes électroniques ont été fortement sollicités. L'un d'eux s'est un peu désolidarisé de la carte, la rendant inutilisable. Aussi, le besoin d'une mesure automatisée s'est fait fortement sentir, préoccupation qui est l'objet de la partie suivante.

4.5 VERS UN SYSTEME AUTOMATISE ADAPTE A LA MESURE IN-SITU

La phase de test préliminaire étant achevée avec succès et les premières mesures d'échantillons naturels ayant montré le potentiel de la méthode, la réflexion s'est portée sur le passage de ce système à un dispositif autonome et haute fréquence adapté aux mesures dans le milieu naturel.

4.5.1 Reflexions Et Choix Preliminaires

Le passage au terrain nécessite plusieurs évolutions. Tout d'abord, les mesures doivent être automatisées à l'intérieur de cycles. Un outil permettant la répétition de ces cycles de mesure et l'enregistrement des données est alors nécessaire. Ces fonctions sont totalement remplies par

un système électronique appelé Data Logger (DL). Aussi, dans la version actuelle de l'électronique, la mesure du pH est réalisée par une carte dédiée et la mesure de l'Alc par une seconde. L'automatisation nécessite, cela va sans dire, la fusion des deux dans une seule et même carte (Figure 4.17).

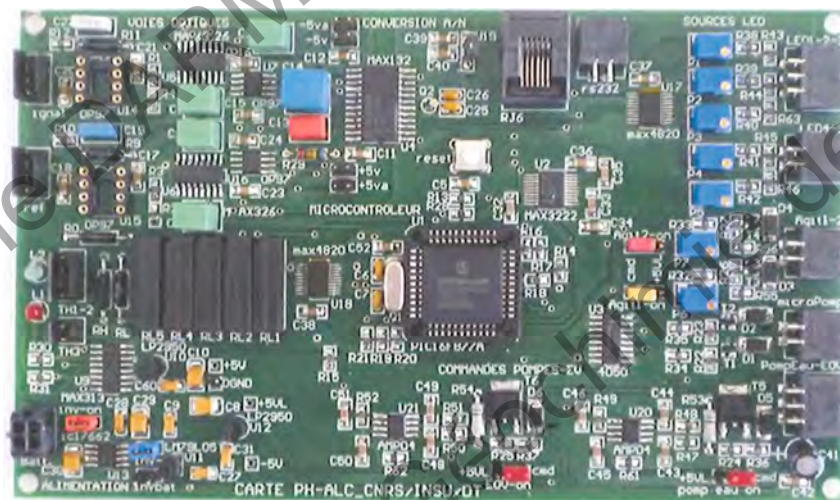


Figure 4.17 Carte pH-Alc « 2 en 1 »

La seconde évolution à apporter concerne l'énergie. Au laboratoire, le montage (capteur + pompe à eau + ordinateur) était alimenté par directement le secteur et via une alimentation stabilisée pour le capteur (12V). Pour des mesures dans le milieu naturel, le système devra bénéficier d'une source d'énergie autonome. Les batteries de voitures, malgré une masse et un encombrement non négligeables, constituent une bonne solution.

Le système de pompage d'eau doit aussi être adapté pour pouvoir fonctionner sur cette source d'énergie. La pompe péristaltique du laboratoire fonctionnant sous du 220V, une pompe (immergeable) fonctionnant sous du 12V a été choisie. De plus, n'offrant pas la possibilité de bloquer l'eau dans le circuit (ce que faisait la pompe du laboratoire), une électrovanne (EV) à pince complète le dispositif de pompage. Une phase d'optimisation sera nécessaire afin d'offrir, pour une capacité d'énergie limitée, le meilleur rapport fréquence de mesure / durée de déploiement. Pour cela, M. Antoine Guillot a écrit spécifiquement des programmes, écrit en Quick Basic où toutes les durées et nombre de répétitions des « actions » réalisées par le capteur lors d'un cycle (mesures, agitation, coups de pompe, attentes...) sont paramétrables. Une fois le cycle de mesure optimisé, le DL vient remplacer l'ordinateur.

Uniquement deux paramètres seront alors ajustables : la durée de rinçage et la fréquence de mesure.

Enfin, milieu naturel est synonyme d'un conditionnement adapté. Le choix s'est porté sur les Pelicase²⁸ alliant solidité, étanchéité, mobilité et volumes de travail confortables afin d'y loger tout le dispositif de mesure mais nous y reviendrons.

Depuis le début de ce chapitre, nous ne parlons que d'un capteur ou d'un système de mesure en restant volontairement assez général. De part le passage imminent du système vers un véritable capteur de mesure autonome et *in-situ*, mais aussi pour des raisons ludiques et d'appropriation, ce dernier fut baptisé : **APASCH**, acronyme anglais pour **A**utonomous **pH** and **A**lkalinity **S**ensor by **C**olorimetry for **f**resh**H**waters, qui en français serait **C**apteur **A**utonomie du **pH** et de l'**A**lcalinité par **S**pectrophotométrie pour les eaux **C**ontinentales. Dans l'optique, je l'espère, d'un grand avenir pour APASCH (donc!) et malgré toute ma dévotion au « scientifiquement français », l'acronyme anglais sonne, à mon humble avis, définitivement mieux !

4.5.2 Automatisation, Le Datalogger

Le DL (Figure 4.18) est composé d'une carte d'interface (Persistor Inc.) associée à une petite carte de commutation de l'énergie du capteur. La carte d'interface accueille aussi un emplacement pour une carte mémoire (Compact Flash 2) afin de pouvoir sauvegarder les données.

²⁸ <http://www.peli.com/>

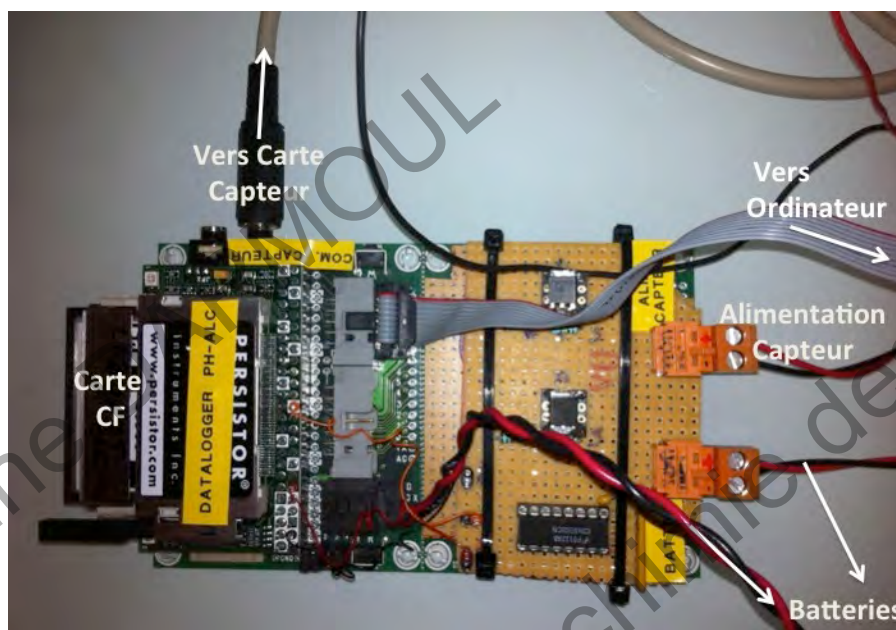


Figure 4.18 Le DataLogger d'APASCH

Il peut envoyer et recevoir des informations au capteur via un câble de communication. On peut paramétrer le DL via le port série d'un ordinateur fonctionnant avec un émulateur de terminal (9600, 8, N, 1). Enfin, le capteur est alimenté via le DL, lui même branché à une source d'énergie portable (batterie). Une fois le DL raccordé à la batterie, il démarre. Dans la fenêtre de l'émulateur de terminal (de l'ordinateur), la fenêtre dont une copie est faite dans la Figure 4.19 s'affiche :

```
Autonomous pH and Alkalinity sensor for light waters / PitAlc4c/ 2011 04 28
-----
Hit T key to verify and/or change current universal time
Switch ON Time : Fri Apr 29 12:14:11 2011
Type of cycle 1=pH-Alc, 2=pH, 3=Alc, other=pH-Alc : 1

Sampling Interval (minute) : 10

Pumping duration (second) : 30
```

Figure 4.19 Datalogger – Ecran d'Accueil

La troisième ligne renseigne le mode de mesure : le cycle complet pH et Alc (1), pH seul (2), Alc seule (3). La configuration par défaut est « 1 », soit le cycle de mesure complet. Les

quatrième et cinquième lignes permettent de connaître la valeur des deux paramètres ajustables. Par défaut, la durée de pompage est de 30 secondes et la fréquence de mesure fixée à 10 minutes.

Les cycles d'échantillonnage sont calés par rapport aux heures rondes. Ainsi, un cycle programmé toutes les 10 minutes démarrera à H+0', H+10', H+20'.. et ce jusqu'à qu'il soit débranché. Le capteur affiche à l'écran tout ce qu'il fait faire au capteur et les données qu'il reçoit de celui-ci (transmittances et résistances pour la température). Pendant un cycle, il n'est pas possible de communiquer avec le DL. Il est possible d'ouvrir un menu d'aide contextuelle dont une copie d'écran est présentée dans la Figure 4.20. La commande « H » permet d'ouvrir ce menu contextuel. La commande « A » permet de choisir le mode de mesure (Ph-Alc, pH seul, Alc seule). La commande « C » permet de tester la communication avec le capteur. La commande « D » permet d'afficher ce que fait le DL ou non. La commande « P » permet de visualiser et modifier les paramètres du cycle (fréquence de mesure et temps de pompage). La commande « E » permet de revenir à la configuration originale (pH-Alc ; Freq. 10min ; Rinçage 30sec). La commande « T » permet de visualiser et mettre à l'heure. La commande « Q » permet de quitter le programme et d'arriver sous pico-dos permettant de naviguer dans la carte CF et ainsi lister et vérifier les fichiers enregistrés et leur contenu.

```

Fri Apr 29 12:32:35 2011 6831|
Autonomous pH and Alkalinity sensor for light waters / PitAlc4e/ 2011 11 29
-----
Hit A to choose the type of cycle (pH-Alc, pH or Alc)
Hit C key to test Communication with pHAlc sensor
Hit D key to active or not the Debug option (follow cycle evolution)
Hit E to Erase parameters and initialize with default values
Hit H key for Help
Hit P key for Parameters display and modification
Hit Q key to Quit the program
Hit T key to verify and/or change current universal Time

```

Figure 4.20 Datalogger – Menu d'aide Contextuelle

Toutes les données du capteur reçues sont enregistrées dans deux fichiers texte journaliers sur la carte mémoire. Par exemple, des mesures de pH et d'alcalinité réalisées ce jour-là, ont généré deux fichiers texte : « p28apr11.txt » pour le pH et « a28apr11.txt » pour l'alcalinité. Un

extrait de ces fichiers est présenté dans la Figure 4.21 et ils sont identiques aux fichiers générés par les programmes d'étalonnage auquel le compteur de cycle a été ajouté. Les étiquettes des colonnes ont été ajoutées pour plus de compréhension. Les données d'absorbances sont tirées des colonnes 5, 6 et 7 et la température, calculée avec les 5 suivantes. NH (et NL) sont la valeur numérique de référence haute (basse), associée à RH (RL) pour la mesure de température. Nth est la valeur numérique de la thermistance. Les colonnes NH, NL, Nth sont des constantes nécessaires à la conversion de la résistance mesurée (Rth) en température (T, donnée en centième de degré). Si l'on est hors de la gamme de mesure des thermistances (-2/32°C), les valeurs de température renvoyée peuvent être négatives ou complètement incohérentes.

p28apr11.txt :

Date	Heure	Cnt.	Type	T810	T575	T435	NH	NL	NthpH	RthpH	TpH
2011/04/28	15:51:58	0011	Mesur_pH	7051	6818	6389	3732	4581	3908	8047	-0175
2011/04/28	15:52:04	0011	Mesur_pH	7049	6816	6386	3732	4581	3908	8047	-0175
2011/04/28	15:52:11	0011	Mesur_pH	7052	6812	6385	3732	4581	3908	8047	-0175
2011/04/28	15:52:30	0011	Mesur_pH	7052	6814	6385	3732	4581	3908	8047	-0175
2011/04/28	15:52:36	0011	Mesur_pH	7053	6816	6390	3732	4581	3908	8047	-0175

a28apr11.txt :

Date	Heure	Cnt.	Type	T810	T592	T435	NH	NL	Ntha	Rtha	Ta
2011/04/28	15:52:57	0011	Blanc_Alc	7049	6849	6391	3732	4581	5335	2451	2308
2011/04/28	15:53:05	0011	Blanc_Alc	7051	6854	6391	3732	4581	5327	2446	2312
2011/04/28	15:53:13	0011	Blanc_Alc	7053	6854	6385	3732	4581	5337	2452	2307
2011/04/28	15:53:21	0011	Mesur_Alc	7050	6857	6385	3732	4581	5325	2444	2314
2011/04/28	15:53:41	0011	Mesur_Alc	7050	6851	6385	3732	4581	5332	2449	2309
2011/04/28	15:53:49	0011	Mesur_Alc	7053	6852	6390	3732	4581	5340	2454	2305

Figure 4.21 Extrait de fichiers bruts enregistrés sur la CF

4.5.3 Le Cycle De Mesure

Les programmes de tests ont été forts utiles car ils ont permis une automatisation et une paramétrisation des actions (discrètes) effectuées par le capteur durant les cycles de mesure pH et Alc que l'on souhaite définir et optimiser.

4.5.3.1 Rinçage

Un cycle commencera toujours par un rinçage. La durée de ce dernier dépend de l'éloignement de la pompe. Plus elle sera loin, plus le volume à faire passer sera important. La cellule est considérée rincée et prête à une nouvelle mesure par le passage d'au moins quatre fois le volume de la cellule et des tuyaux. Les montages présentés dans ce travail nécessite en général un rinçage d'une trentaine de seconde (300 à 400 ml). Cela peut être un peu contraignant au laboratoire, les volumes mis en jeu étant importants mais sur le terrain, l'échantillon est infini. L'EV fonctionne de concert avec la pompe. Lorsque cette dernière fonctionne, l'EV est ouverte et inversement. Afin de permettre un rinçage à priori plus efficace mais au détriment du temps, il est possible d'entre couper ce dernier par des agitations dans la cellule. En effet, cette manipulation permet d'éliminer les éventuelles traces d'indicateur de la mesure précédente qui resteraient dans les recoins de la cellule.

4.5.3.2 Mesures

4.5.3.2.1 Absorbances

La mesure est réalisée par une impulsion lumineuse des trois LED correspondant à leur mesure. Le traitement des absorbances brutes étant le même qu'au laboratoire, il ne sera pas répété ici. Pour chaque longueur d'onde, la mesure est réalisée trois fois (la moyenne sera utilisée), d'abord sur l'échantillon seul puis sur son mélange avec l'indicateur coloré permettant de contrôler l'homogénéité des solutions mesurées.

Pour l'alcalinité, l'injection est faite en 4 coups de pompe. Leur nombre n'a pas voulu être augmenté, par peur de voir échapper du colorant (et de l'acide) de la cellule. Pour le pH, l'injection est un peu différente. L'ajout d'indicateur modifie le pH de l'échantillon. Afin de réaliser les additions successives permettant l'extrapolation à aucune addition, on procède de la manière suivante. Un premier coup de pompe est réalisé, le mélange agité et mesuré. Sans rincer, un deuxième coup de pompe est ajouté, le mélange agité et mesuré, etc... Le seul piège à éviter réside dans l'extrapolation. Il ne faudra pas tracer le pH (ou R') en fonction du nombre de coups de pompe mais en fonction de la concentration en CR. En effet, lors du second coup de pompe, la cellule n'étant pas rincée, le même volume (contenant du CR à la concentration

d'un coup de pompe) sort. La concentration dans la cellule sera donc légèrement inférieure à celle qui serait obtenue avec deux coups de pompe successifs. Les répétitions sont fixées à quatre.

4.5.3.2.2 Température

Elle est faite en même temps que la mesure d'absorbance aux trois longueurs d'onde par les thermistances plongeant dans les cellules. La relation de Steinhart-Hart modélise l'évolution de la résistance électrique d'un semi-conducteur en fonction de sa température. Cette loi est de la forme

$$\frac{1}{T} = A + B \cdot \ln(R) + C \cdot (\ln(R))^3 \quad (4.1)$$

où T est la température (°K); A, B, C les coefficients de Steinhart-Hart et R la résistance mesurée (en Ohms).

Ces coefficients sont déterminés lors d'une étape d'étalonnage individuelle des thermistances. Il est possible d'utiliser des coefficients théoriques. les températures mesurées seront alors à $\pm 0,2$ °C sur la gamme -2/32°C. En utilisant les coefficients des thermistances étalonnées (Tableau 4.11), c'est la température vraie qui est affichée, la précision est alors de 0,01 °C.

	pH	Alc
A	$1,00287 \cdot 10^{-7}$	$1,10191 \cdot 10^{-7}$
B	$2,38508 \cdot 10^{-4}$	$2,36749 \cdot 10^{-4}$
C	$1,465947 \cdot 10^{-3}$	$1,474508 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4.11 Coefficients de Steinhart-Hart des deux thermistances

4.5.3.3 Cycle de Mesure Final

Les différentes étapes d'un cycle de mesure (pH et Alc) et leur durée respective sont résumées dans le Tableau 4.12. Les cycles de mesure du pH et de l'alcalinité ont été mis au point séparément mais en pratique ils sont consécutifs, en commençant par le pH. A noter aussi que des temps d'attente ont été prévus après le rinçage et l'agitation afin que les éventuels mouvements d'eau ne viennent perturber la mesure.

L'ensemble d'un cycle pH-Alcalinité, dans cette configuration est réalisé en 4 minutes et 23 secondes (173 secondes pour le pH, 90 secondes pour l'Alc).

	Durée (sec)	Nombre de Répétitions
Rinçage	30	1
Attente	5	1
Mesure Blanc pH (810, 575 et 435 nm et T°C)	6	3
Macro Commande pH :	30	4
Coups de pompe	0,5	1
Agitation	6	1
Attente	5	1
Mesure pH (coloré) (810, 575 et 437 nm et T°C)	6	3
Rinçage	30	1
Attente	5	1
Mesure Blanc Alc (810, 592 et 435 nm et T°C)	6	3
Coups de pompe	0,5	4
Agitation	10	1
Attente	5	1
Mesure Alc (coloré) (810, 592 et 437 nm et T°C)	6	3

Tableau 4.12 Étapes successives du cycle de mesure pH et Alc optimisé et durées associées

4.5.4 Énergie

La durée de fonctionnement de chaque élément étant maintenant fixée (sauf la durée de pompage), il est possible de se pencher sur le dimensionnement de la source d'énergie. N'étant pas infinie, un compromis devra être fait entre la fréquence de mesure (qui peut être de 5

minutes) et la durée de déploiement. Les consommations de chaque élément sont présentées dans le Tableau 4.13.

	Courant DL (mA)	Courant APASCH (mA)
Pompe à eau	21	1000
EV	0	600
1 coup de micropompe	20	50
Agitation	21	11
Mesure (3 longueurs d'onde + T)	21	11

Tableau 4.13 Consommation des différentes étapes de la chaîne de mesure sous 12V.

Entre deux cycles, le capteur n'est pas alimenté donc ne consomme rien. Le DL consomme 1mA (toujours sous 12V). Connaissant les temps de fonctionnement de chaque élément (Tableau 4.12), le courant moyen sous 12V utilisé par le système peut être calculé pour la durée d'un cycle. Il est d'environ²⁹ 280 mA (en 173 sec) pour le pH et de 526 mA (en 90 sec) pour l'Alc. A partir de là, deux approches sont envisageables. Pour dimensionner la source d'énergie, on fixe une fréquence d'acquisition et on calcule le courant moyen nécessaire. Par exemple, pour une fréquence d'acquisition de 10 minutes, le courant moyen sera de 179mA. Pour une autonomie d'un mois, il faudra donc 129Ah. On pourra utiliser deux batteries de 65Ah/12V chacune que l'on montera en parallèle. L'autre approche est d'avoir fixé la durée de déploiement. Aussi, le capteur, assez énergivore, nécessite l'utilisation de deux batteries de voitures.

Sur le terrain, il convient de protéger APASCH de toutes les contraintes que l'on peut y rencontrer (froid, chaud, poussières, éclaboussures..). Peli®, société américaine qui équipait à la base l'armée américaine pour toute la logistique de transport, offre des solutions qui répondent

²⁹ Ces consommations sont des consommations moyennes, les temps de fonctionnement ont été plus ou moins raccourcis ou allongés au cours du travail

parfaitement à ces contraintes, permettant de regrouper tout le système de mesures (batteries comprises) dans une enceinte protégée et mobile : les PeliCase®

4.5.5 Conditionnement

Cette étape a tout d'abord commencé par la mesure précautionneuse de tous les éléments du système. Mes dessins, bien plus modestes que ceux de M. Calzas, m'ont permis de me rendre compte de l'encombrement d'une part mais aussi d'optimiser au mieux la place des différents éléments (Figure 4.22). Le banc optique (spectrophotomètre et cellule) est représenté par le bloc bleu. L'eau est amenée dans les cellules par la pompe immergeable située à l'extérieur de la PeliCase. Le passage du câble d'alimentation de cette dernière et du tuyau d'eau à travers la valise est étanchéifié par des presse-étoupes. Les batteries, en gris, occupent un volume non négligeable. Il était clair que l'électronique (vert) devait être particulièrement protégée; elle le sera dans une boîte étanche. Enfin, les colorants seront stockés dans des flacons rigides typiquement d'un litre. Traditionnellement à l'INSU, les colorants sont stockés dans des poches suspendues (Capteur pCO₂ des bouées CARIOCA). C'est en tout cas le choix visé par la suite. Il était compliqué d'utiliser ce moyen de stockage dans ce prototype. De plus, leur utilisation ajoute une difficulté. En effet, le volume délivré par les micropompes est fortement influencé par le niveau de remplissage de la poche (la pression hydrostatique diminue avec le temps). Les flacons, percés d'un petit trou, permettent d'éviter toute dépression suite à de multiples coups de pompe.

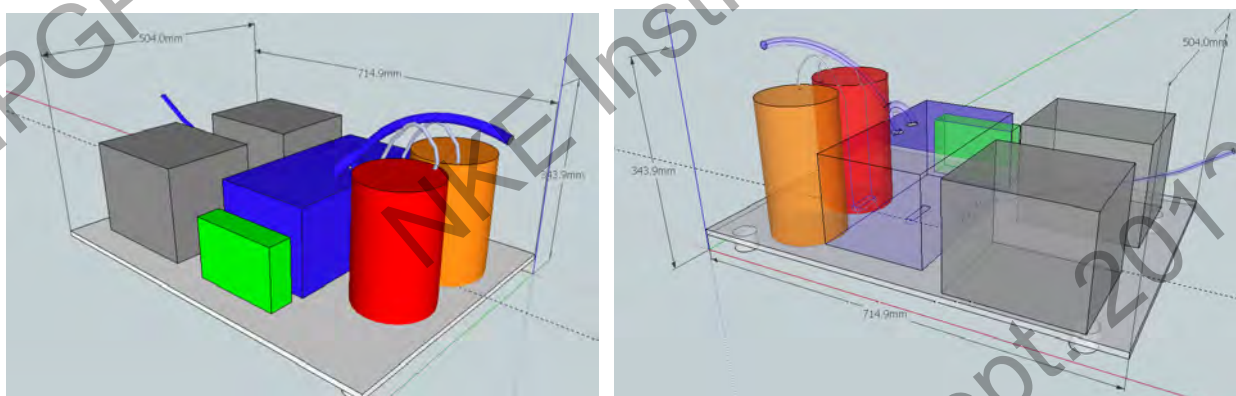


Figure 4.22 Conditionnement APASCH – Plans Prévisionnels (Dessins réalisés avec Google SketchUp)

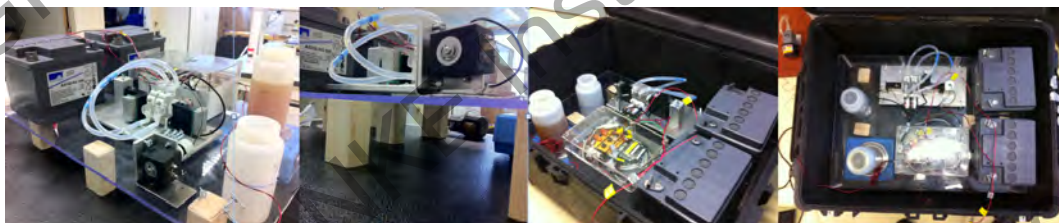
Le modèle de PeliCase le plus adapté est le CP-1630 (Annexe 21) dont les dimensions sont : 730*504*344 mm (longueur*profondeur*hauteur). Tous ces éléments seront fixés sur un support surélevé limitant ainsi les risques en cas « d'inondation ». Les déploiements étant en général faits durant les beaux jours, il est fort probable que les températures dans la Pelicase puissent fortement grimper (revêtement noir mat) ayant des conséquences non négligeables sur l'électronique et l'optique. Les faces externes de la Pelicase furent entièrement recouvertes de film autocollant réfléchissant, destiné initialement à des glaces sans teint. De la théorie à la pratique, il a fallu s'adapter, rencontrant des difficultés et faire des choix au fur et à mesure de la réalisation en rapport aux difficultés rencontrées. Quelques photos étant plus percutantes qu'un long discours, les principales étapes de réalisation sont regroupées dans les vignettes accompagnées de petits textes explicatifs de la Figure 4.23.



Carte Electronique et DL assemblés dans une boîte étanche



Socle surélevé où viendront se fixer les divers éléments



Disposition Avant Fixation Définitive



Presse- Etoupes et Résultat Final

Figure 4.23 Conditionnement d'APASCH pour le terrain – Etapes de réalisations

4.5.6 Tests Complémentaires De Stabilité En Temperature

4.5.6.1 Réponse globale du système à de fortes variations

Ayant maintenant un système de mesure automatisé, les possibilités d'expérience sont grandement augmentées permettant d'envisager des tests jusqu'ici impossibles à mettre en place. La température, pouvant être très variable dans le milieu naturel (jour-nuit par exemple), il s'agit de discerner son influence sur le capteur (banc optique, électronique...) de celle sur les indicateurs (variation du pK_L); les mesures s'effectueront sur de l'eau MQ uniquement (mesures de blanc). A NKE, une étuve est disponible et les tests ont été réalisés dans cette dernière. Le premier test est allé au plus commode. Les deux cellules sont remplies d'eau MQ et fermées sur elles mêmes (pas de circulation d'eau pendant l'expérience). Tout le système est placé dans l'enceinte thermostatée et toutes les trois heures, la température est diminuée de 10 °C, en commençant l'expérience à 45 °C. Cette expérience est réalisée sur les deux cellules. L'expérience se terminant par un palier de 3H à 5°C, il convient, pour éviter toute humidité sur l'électronique de finir par un palier à 40°C (non présenté dans les résultats) avant d'ouvrir l'étuve. La mesure est faite à toutes les longueurs d'onde de travail. Examinons d'abord les données brutes, telles qu'on les récupère, c'est à dire les transmittances (Figure 4.24).

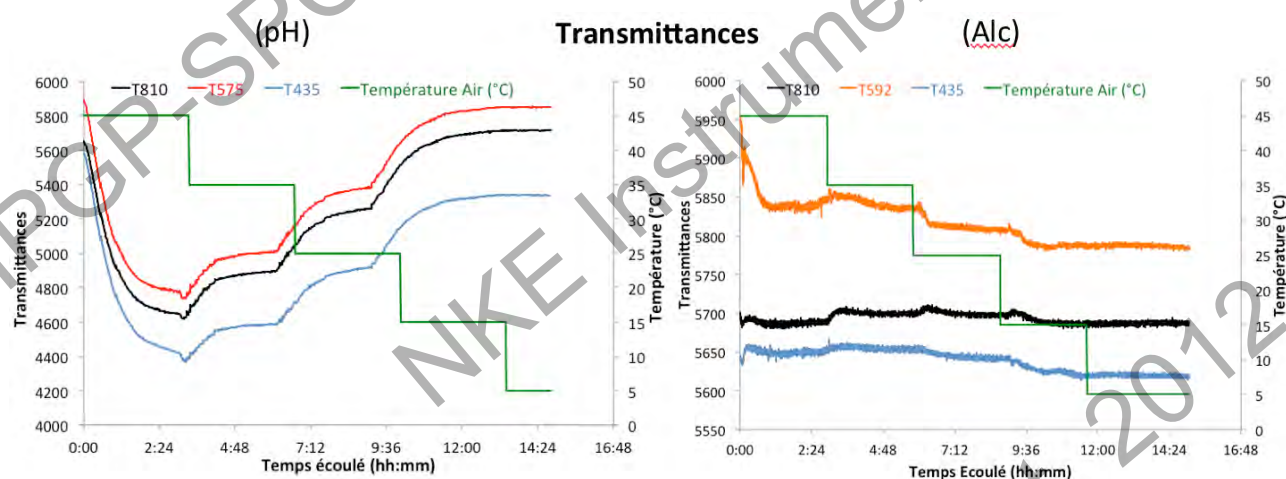


Figure 4.24 Transmittances brutes dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.

Sur tous les signaux bruts, les paliers de température sont bien visibles, sauf le dernier (15°C-5°C). C'est pour le pH que les variations sont le plus flagrantes. Elles diminuent avec la

température pendant la montée au premier palier (45°C) pour atteindre leur valeur maximale et diminuent ensuite, « par palier », jusqu'à devenir négatives à la fin de l'expérience (5°C). Cette variation des transmittances (de 45°C à 5°C en 15H) représente environ 20% du signal total, ce qui n'est pas négligeable. Pour les LEDs de la mesure de l'alcalinité, les variations sont beaucoup moins perceptibles, à l'exception de soubresauts aux changements de paliers et c'est T_{592} qui montre les plus grandes variations, représentant seulement 2% du signal total, les deux autres transmittances étant très stables. Autre fait notable, T_{592} varie de manière opposée aux signaux observés pour le pH. Le système est clairement influencé par la température mais considérons les absorbances brutes car ce sont elles qui sont en pratique utilisées. Leurs variations sont présentées dans la (Figure 4.25). Les conclusions précédentes restent identiques sur le plan qualitatif. C'est (2.2) qui est utilisé pour la conversion. Le signe négatif entraîne simplement des sens de variations opposés. Aussi, l'échelle étant logarithmique, le facteur 10 dans les intensités de variations des transmittances du « signal pH » et du « signal Alc » passe à un facteur 2 avec les absorbances.

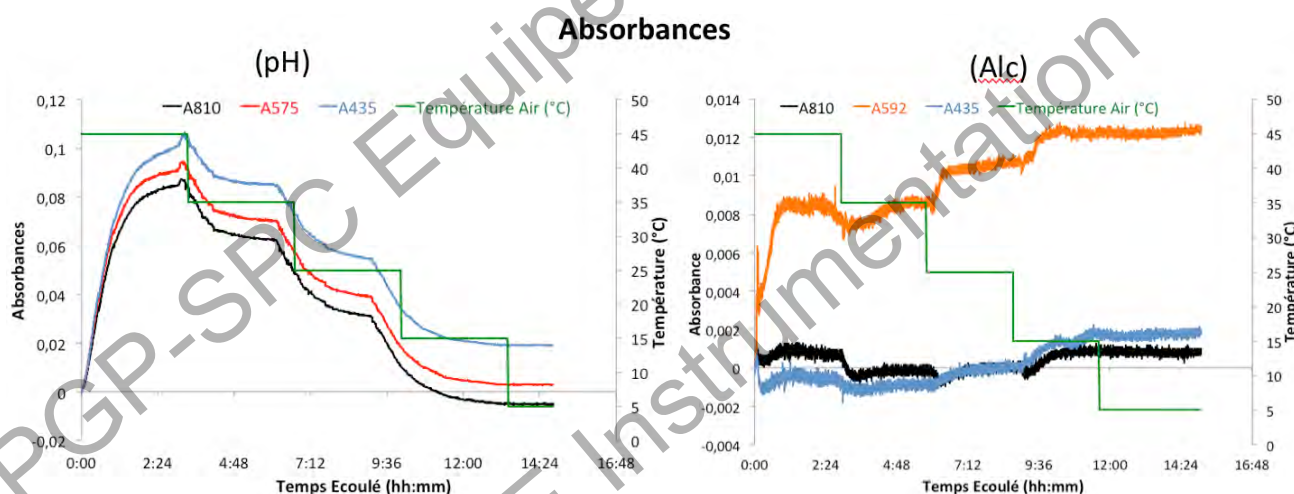


Figure 4.25 Absorbances brutes dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.

Ces absorbances brutes ne sont pas utilisées en tant que telles lors des calculs de pH et d'alcalinité. Elles sont corrigées par l'absorbance à 810 nm, permettant justement d'éliminer mathématiquement toutes dérives du système de mesure. Elles sont présentées dans la Figure 4.26.

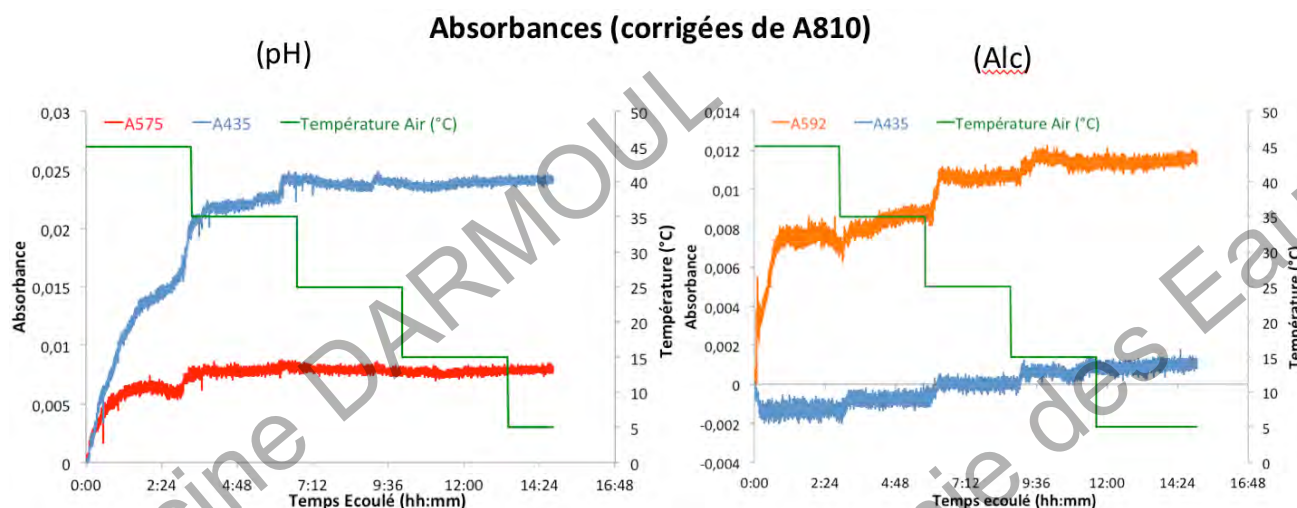


Figure 4.26 Absorbances corrigées de A_{810} dans les cellules remplies d'eau lors de variations en température et en fonction du temps.

En examinant les absorbances corrigées de la valeur à 810 nm, c'est à dire les données que l'on va utiliser pour le calcul, les conclusions ne sont pas les mêmes, voire même, presque opposées. Pour le pH, seule A_{435} montre une légère augmentation (+0,005 DO). Pour l'alcalinité, A_{810} étant très stable et très basse comparée à A_{572} , cette dernière montre les mêmes variations que son « homologue brute » (+0,005 DO).

D'après ces résultats, il est clair que le système est influencé par les variations de températures externes. Or, cette influence est en grande partie « gommée » par la correction à 810 nm, cette longueur d'onde variant avec les deux autres. En pratique donc, la valeur exploitée (absorbance corrigée) est stable, ce qui fait particulièrement notre affaire.

Esprit scientifique ou curiosité obligeant, restait à identifier plus précisément l'élément en cause à savoir l'électronique (DL et carte électronique) ou le système optique.

4.5.6.2 Réponse de l'électronique (DL et carte électronique)

L'idée est donc d'isoler un élément. Ce sera l'électronique qui sera placé dans l'enceinte thermostatée, tout le reste étant à l'extérieur dans la Pelicase (Figure 4.27). Ce choix a aussi été motivé par le fait qu'à l'extérieur aucune condensation ne puisse se former sur les fenêtres de la cellule et venir perturber la mesure.



Figure 4.27 Tests en température : Etuve, Datalogger et carte électronique dans l'étuve, le reste du système étant à l'extérieur.

Ces tests se sont bien sûr poursuivis avec de l'eau MQ. Afin de ne pas consommer d'énormes volumes d'eau, le circuit a été fermé sur lui même (entrée et sortie d'eau dans le même contenant). Les pompes de colorants sont aussi chargées avec de l'eau. Le DL est en mode pH-Alc avec une fréquence de mesure de 5 min. La température sera cette fois-ci augmentée au cours du temps toujours en réalisant des paliers de plusieurs heures. La durée totale de l'expérience fut d'un peu moins de 24H. les câbles reliant l'électronique et le capteur étant trop courts pour permettre de ne conserver que l'électronique dans l'étuve, des rallonges ont été fabriquées spécialement pour l'expérience (Figure 4.28).

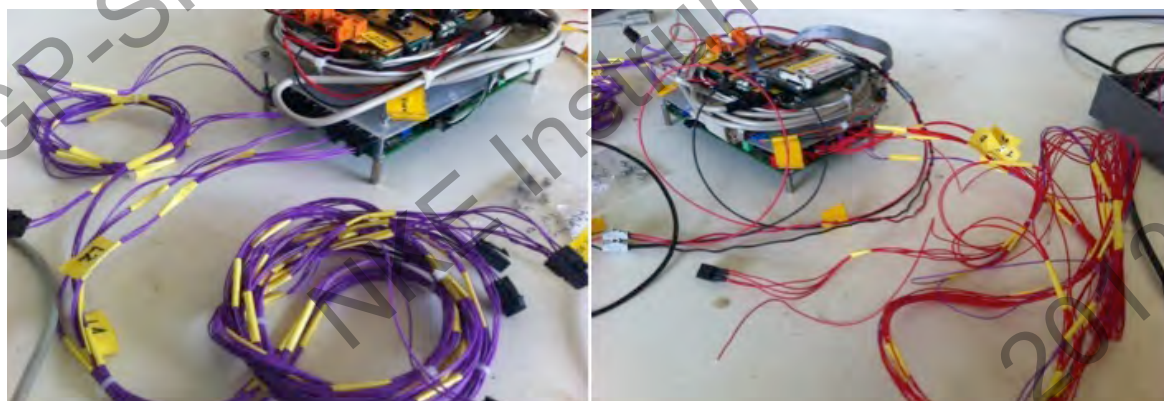


Figure 4.28 Rallonge des câbles entre l'électronique et le capteur.

Les transmittances et températures de l'eau enregistrées pour le pH et Alc sont regroupées dans la Figure 4.29.

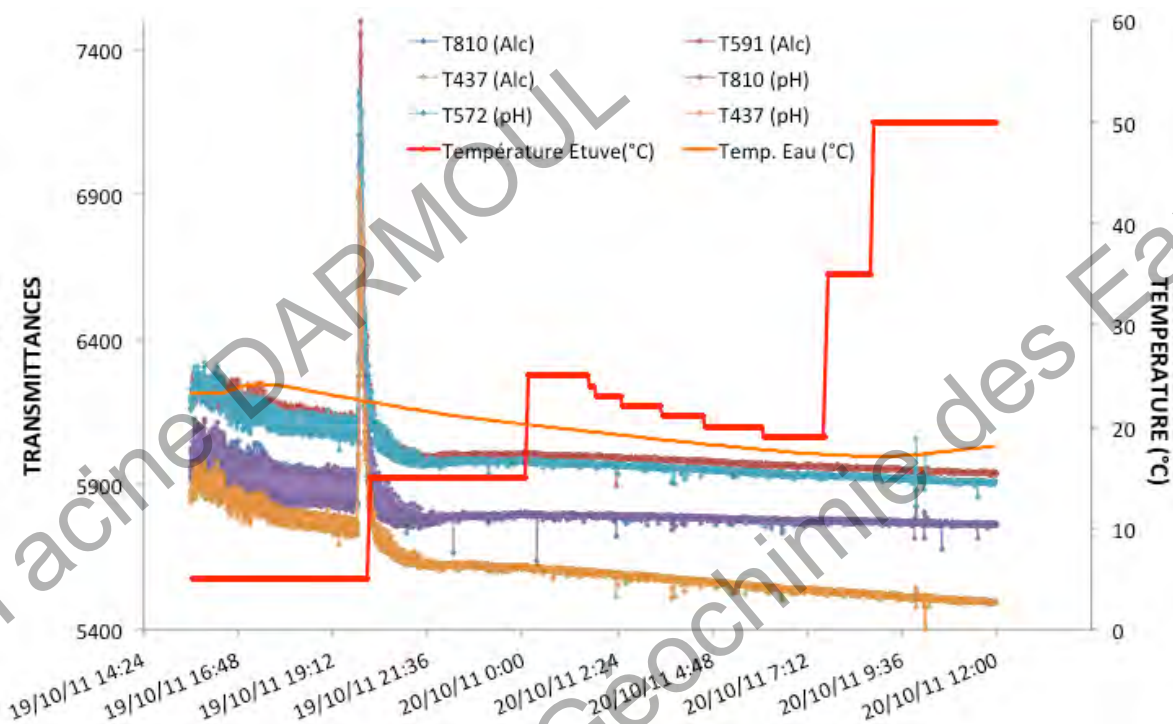


Figure 4.29 Test en température de l'électronique. Transmittances et températures enregistrées

On note un dysfonctionnement de l'étuve durant le palier à 25°C. La température de l'eau (moyenne cellule pH et Alc) est assez stable durant l'expérience avec une légère tendance à la baisse, dû à la légère diminution de la température de la pièce pendant la nuit (pour mémoire, le capteur est en dehors de l'étuve). Pour toutes les LED, la tendance générale est à la baisse. Les transmittances pour les LED communes au pH et l'Alc (810 nm et 435 nm) sont extrêmement semblables, signe d'un bon fonctionnement du banc optique. Au palier de température 5°C/15°C, les transmittances explosent et reviennent à la normale une trentaine de minutes plus tard. La cause en est inconnue mais on pourrait imaginer la formation de condensation sur la carte ou, peut-être une bulle ou une impureté qui était sur une des fenêtres de la double cellule mais la coïncidence est tout de même peu probable. Dans les six premières heures de fonctionnement (milieu du palier 15°C), le signal est très bruité et montre les plus fortes baisses. Est-ce la température froide de l'étuve ou le capteur a-t-il besoin d'un certain temps pour se stabiliser ? Ensuite, le signal est beaucoup moins bruité. Le signal qui dérive le plus est celui de la LED bleu-violet, LED commune au pH et Alc pour mesurer la forme acide du colorant (437 nm). Durant l'expérience, les transmittances baissent de 400 unités (5900 → 5500, soit une baisse de 7% sur le signal initial). Ensuite, ce sont les deux LEDs

« basiques », 575nm et 592nm, qui bougent de 320 unités (6230->5910), soit 5%. Enfin, T810 varie le moins, les transmittances passant de 6000 à 5770 unités, soit 230 unités (4%). L'électronique ne semble être que peu influencée par la température. Comme précédemment vu, les analyses de transmittances sont à prendre avec beaucoup de précautions et sont souvent trompeuses car c'est les absorbances qui sont utilisées dans le calcul. Les absorbances associées aux signaux précédents sont présentées dans la Figure 4.30. Elles sont très stables et, à l'exception de quelques points, comprises pour le pH et l'Alc, dans un bandeau de 0,0013 unité de DO environ. Aussi, le pic de transmittances observé précédemment est encore visible.

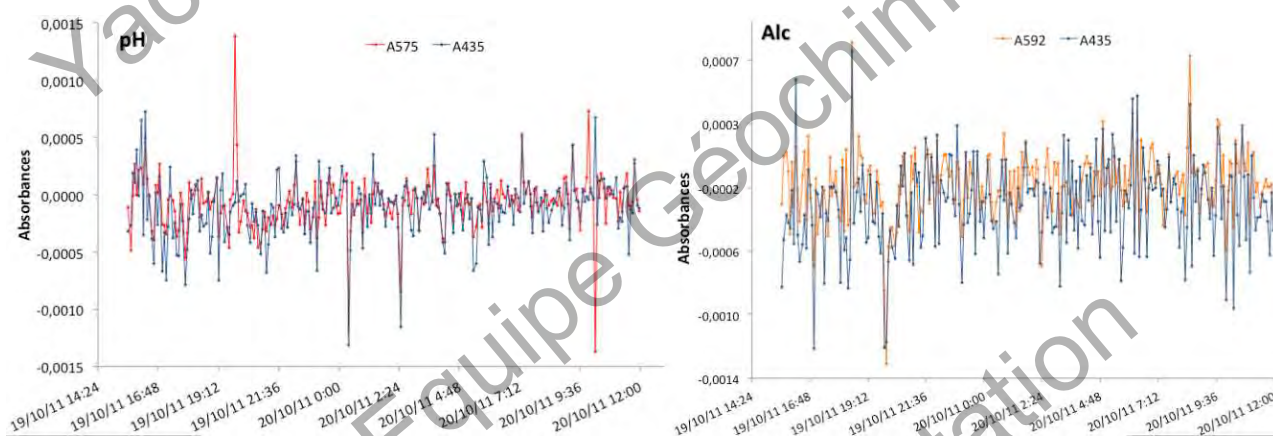


Figure 4.30 Test en Température de l'électronique – Absorbances (corrigées de A810)

On voit par les transmittances que l'électronique est influencée par la température mais la grandeur que l'on utilise pour les calculs ne l'est pas. Les énormes variations des transmittances de la première expérience, que l'on ne retrouve pas ici, sont donc à priori imputables au banc optique (condensation sur les fenêtres, dérive des LEDs). Cette expérience a répondu à une question mais en a soulevé une autre à la vue du signal fortement bruité et en forte baisse au début de l'expérience. les température basses (5°C dans l'expérience) sont-elles responsables des interférences observées ou faut-il un certain temps au capteur pour se « stabiliser » ?

4.5.6.3 Réponse globale du système à long terme sans fortes variations de température

Cette dernière expérience à un triple but. D'abord, répondre à la question précédente. Pour cela, l'expérience est répétée mais tout le système est placé dans son contenant initial, la Pelicase, et ne sera soumis qu'aux variations de température de la pièce. La fréquence de mesure est de 10 min en mode pH et Alc, Eau MQ en circuit fermé. Le second objectif est de

contrôler le fonctionnement de la mesure de température. Pour cela, la température de l'air ambiant sera mesurée (sonde S2T, NKE) et comparée aux mesures de l'eau faite par APASCH. Enfin, l'expérience permettra de valider le fonctionnement mécanique du capteur sur une période assez étendue (une centaine d'heures), telle qu'elle pourrait l'être lors d'un déploiement dans le milieu naturel. Le montage est présenté dans la Figure 4.31 suivante.



Figure 4.31 Tests température 100H – Le montage, la pompe à eau en circuit fermé et la sonde de température S2T (NKE).

Les résultats sont présentés dans la Figure 4.32. Aucun problème de fonctionnement mécanique n'est à noter. Au cours de l'expérience, lors de contrôles réguliers (souvent sonores car la mesure doit être effectuée dans le noir) la pompe à eau, les micro-pompes et les agitateurs se sont « fait entendre ».

Examinons les températures. Celle de l'air ne varie seulement que dans un bandeau de 2 °C (nous sommes dans le laboratoire, légère baisse la nuit); celle de l'eau mesurée avec les thermistances est en parfait accord avec cet enregistrement. On constate que la température de l'eau suit celle de l'air avec un léger décalage correspondant au temps d'équilibration entre les deux phases.

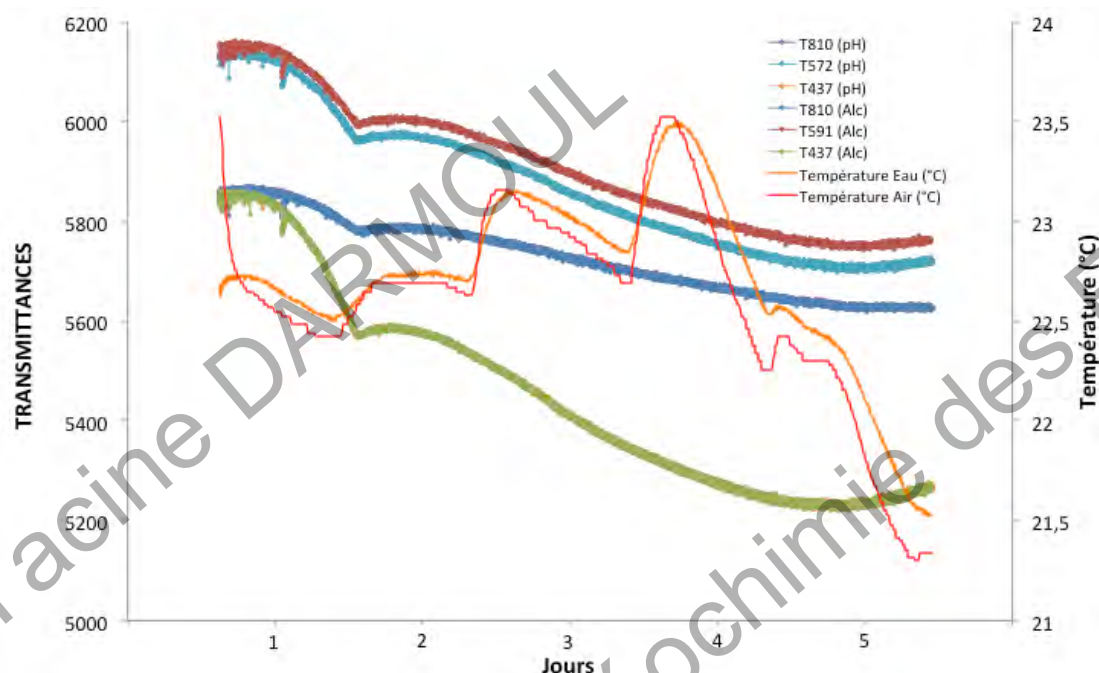


Figure 4.32 Test 100H – Transmittances brutes et températures (air et eau) mesurées au cours du temps

Toutes les transmittances sont à la baisse et du même ordre de grandeur, voire légèrement plus grande (pour les LEDs « basiques ») que l'expérience précédente alors que les variations de température y étaient plus fortes (5-45°C). Aussi, on observe un événement après 22 heures « cassant » la courbe mais l'origine est impossible à déterminer. Aussi, dans les 9 premières heures, le signal est plus bruité comme pour l'expérience précédente où un bruit important sur le signal était observé dans les 7 premières heures signe qu'il faut un certain temps à la machine pour se stabiliser. Les variations observées précédemment n'étaient donc pas dues aux variations de température qu'avait subi l'électronique. Il y a donc quelque chose sur le banc optique, qui restera indéterminé mais qui est indépendant de la température. Ces considérations restent importantes si l'on reste sur le fonctionnement pur du système, mais en pratique, cela ne dérange pas du tout la mesure du pH ou de l'alcalinité, les absorbances (corrigées de A_{810}) étant extrêmement stables dans le temps et comprises dans un bandeau de 0,001 unité de DO (Figure 4.33). Si une vitesse de décroissance est calculée, ce n'est qu'à des fins d'illustration tellement elle est faible : $7,10^{-6}$, $1,7.10^{-5}$, $1,9.10^{-5}$ uDO.j⁻¹, pour les LEDs à 435, 572 et 592 nm respectivement.

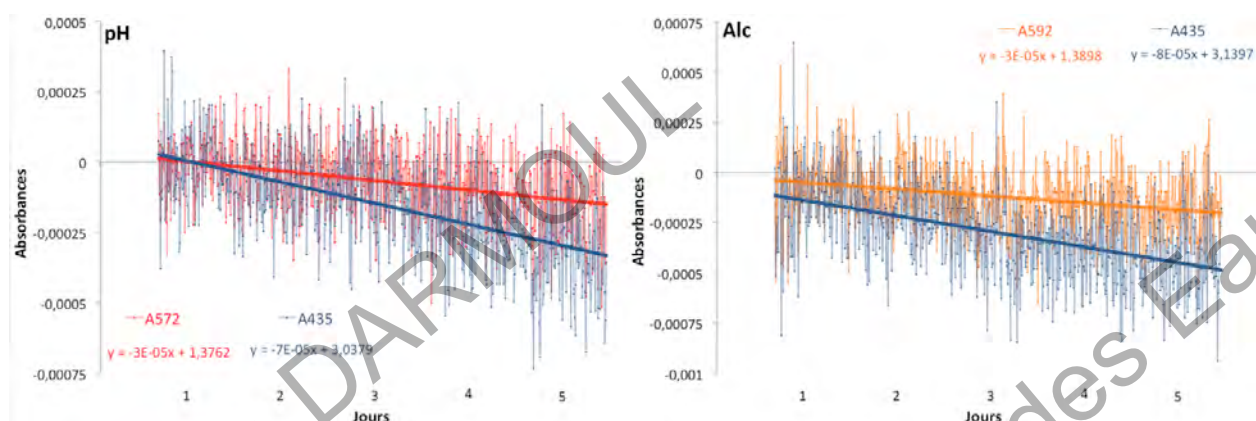


Figure 4.33 Test 100H – Absorbances corrigées de A810 pour la cellule pH et la cellule Alc.

Ces excellents résultats clôturent ces tests en température. APASCH est enfin prêt à mesurer du pH et de l'alcalinité. Aboutissement de tout le travail de mise au point « mécanique », les performances d'APASCH sont évaluées au laboratoire lors d'une phase de calibration (application du Chapitre 2). Ces calibrations permettent bien sûr d'évaluer les performances de la méthode en exploitant l'automatisation mise en place précédemment afin d'obtenir un nombre de répétitions suffisant à une exploitation statistique. Mais le but était bien de calibrer les colorants pour aller mesurer le pH et l'alcalinité dans le milieu naturel. Fort des résultats prometteurs de MAC-1 et de la grande évolution du système, l'expérience « Aiguebelette » fut reconduite à deux reprises : MAC-2 (11-13 juillet 2011) et MAC-3 (30 juillet – 1 septembre 2011). Les deux missions furent menées coup sur coup, la première ayant été l'occasion de voir l'apparition d'un nouvel et insoupçonné problème, de chimie cette fois-ci, mais aussi de problèmes mécaniques, réduisant les données de MAC-2, à une bien maigre utilité.

4.6 CALIBRATIONS PRELIMINAIRES AVANT DEPLOIEMENT : NOUVELLES DIFFICULTES SUR L'ALCALINITE

Je ne pense pas créer la surprise en disant que c'est l'alcalinité qui a encore opposée une forte résistance, la calibration du CR pour le pH s'étant par ailleurs particulièrement bien déroulée. Je commencerai donc l'exposé par cette dernière, abordant dans un second temps le volet alcalinité.

4.6.1 pH

4.6.1.1 Matériel et Méthode

Habituellement, et c'est ce qui a été fait dans le Chapitre 2, les paramètres optiques du CR sont déterminés par la mesure dans seulement deux solutions où l'indicateur se présente uniquement sous l'une de ses formes (aux deux longueurs de maximum d'absorption des formes acide et basique de l'indicateur). Or, les développements réalisés pour la mesure de l'alcalinité ont montré l'intérêt de l'utilisation des diagrammes corrélant les deux absorbances de travail (Figure 2.13). La calibration du CR sera donc traitée de la sorte, en utilisant plusieurs solutions tampons de pH. Afin de permettre une cohérence entre les différents points de la gamme, la température et la force ionique sont fixées (25 °C, I=0,01 M) afin de s'affranchir des variations de pK_{CR} avec ces paramètres³⁰. La gamme est composée bien évidemment des deux solutions extrêmes acide et basique (tampon pH 4 et NaOH 0,01M) auxquelles sont additionnées trois solutions intermédiaires. Les compositions et quelques caractéristiques de ces solutions sont présentées dans le Tableau 4.14. La deuxième partie de ce tableau présente les opérations de dilution effectuées sur trois d'entre eux que les mesures soient toutes effectuées dans des solutions ayant la même force ionique (0,01 M).

« Valeur » de pH	pH « 4 »	pH « 7 »	pH « 8,2 »	pH « 9,18 »	pH « 12 »
Composition	KHC ₈ H ₄ O ₆ (0.04958 M)	KH ₂ PO ₄ (0.02492 M) Na ₂ HPO ₄ (0.02491 M)	H ₃ BO ₃ (0.13 M) NaBO ₂ (0.018 M)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (0.00998M)	NaOH (0.01M)
Force Ionique (M)	0.0529	9.968.10 ⁻¹	0.018	0.02	0.01
$\Delta pH_{dil/2}$	0.052	0.08		0.01	
$\Delta pH/^{\circ}C$	0.00012	-0.0028		-0.0082	
Dilution	5	-	2	2	-
pH après dilution (25°C)	4,12	-	?	9,19	-
Force ionique après dilution (M)	0,0106	-	0,009	0,01	-

Tableau 4.14 Compositions et caractéristiques des solutions tampon utilisées pour la calibration du CR sur APASCH et opérations effectuées pour égaliser les force ioniques (Données {Lyde:2004ut} (Handbook) et {Bates:1973tx}).

³⁰ Cette expérience a été tentée en température mais malgré plusieurs tentatives, la condensation sur les fenêtres des cellules n'ont pas permis d'aboutir. Aussi, la sensibilité en température des paramètres optiques est assez faibles et ce point ne viendra en rien modifier les conclusions d'une expérience à température constante.

Environ 4 L de chaque solution sont préparés afin d'avoir le volume nécessaire pour effectuer une dizaine de répétitions et ainsi pouvoir attribuer des barres d'erreurs robustes sur les valeurs d'absorbance mesurées. APASCH est configuré en mode « pH seul », la cellule Alcalinité étant débranchée du circuit d'eau et remplie d'eau distillée pour ne pas venir perturber la mesure. Pour chaque répétition, APASCH ajoutera successivement 4 fois du CR dans la cellule (5.10^{-4} M) (voir cycle de mesure) et la mesure sera faite pour chaque concentration afin de pouvoir extrapoler au pH avant addition.

4.6.1.2 Résultats

Avant d'entrer dans le détail quantitatif, je commencerai par la Figure 4.34, analysant les données recueillies dans les diagrammes $A_{575}=f(A_{435})$, introduits initialement dans le Chapitre 2 (Figure 2.13).

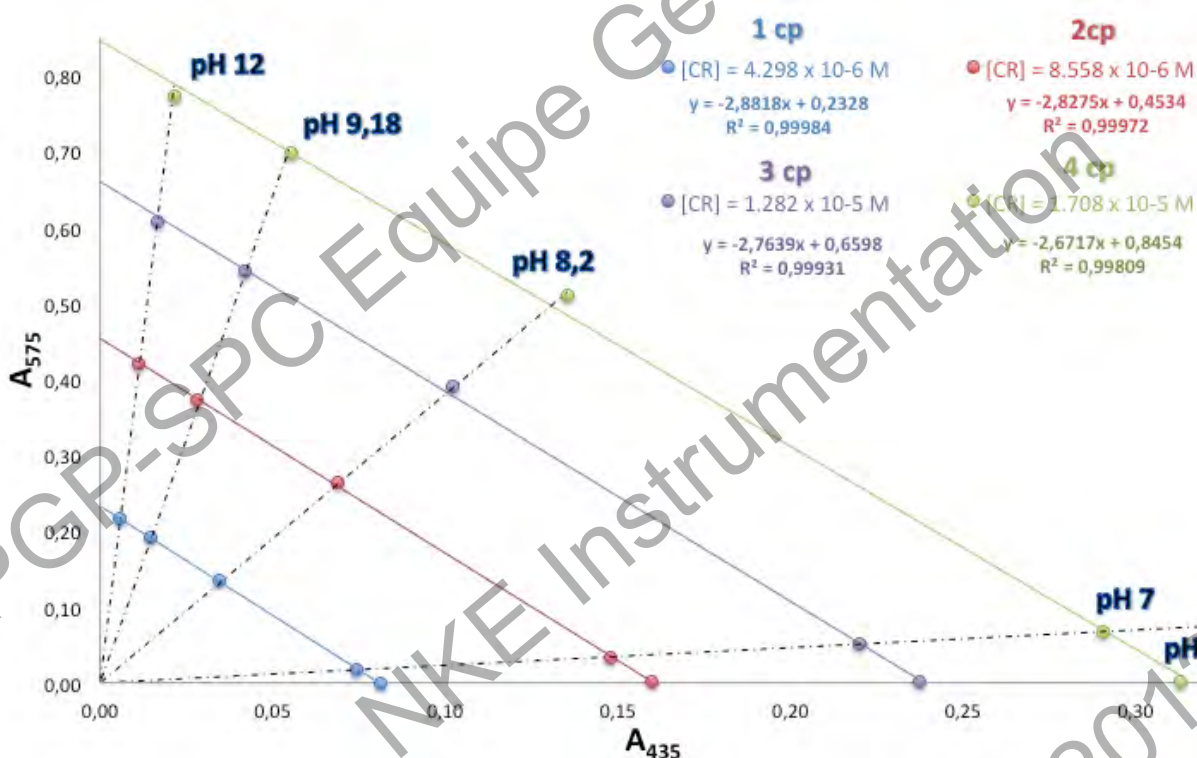


Figure 4.34 APASCH Calibration pH. Diagramme $A_{575}=f(A_{435})$ en fonction de la concentration de CR dans la cellule et le pH.

Les quatre droites de couleur correspondent aux concentrations croissantes de rouge de crésol mesurées dans la cellule, correspondant aux quatre coups de pompe successivement donnés. Sur chaque droite, les points de mesure des 5 solutions allant de pH 4 à pH 12 sont

parfaitement alignés, comme en témoignent les R^2 des régressions linéaires effectuées. Les corrélations se dégradent légèrement plus la concentration augmente. La mesure est entachée d'une incertitude plus importante lorsque les valeurs d'absorbances mesurées augmentent (Annexe 22, partie 1). D'autre part, les courbes iso-pH (lignes pointillées) sont parfaitement définies, signe bien entendu de proportionnalité entre absorbances et concentrations mais aussi et surtout de la bonne répétabilité de la mesure et du volume de CR délivré par les pompes. Les barres d'erreurs sont quant à elles invisibles sur l'échelle de la Figure 4.34.

A titre d'information, la répétabilité « intra-échantillon », c'est-à-dire la mesure de la même solution ($n=3$) lors d'un cycle de mesure a été calculé à $\pm 0,0006$ unité DO. Cette répétabilité moyenne calculée sur toutes les mesures effectuées ($n = 480$) montre un très bon fonctionnement du banc optique. Les grandeurs exploitées pour le calcul du pH sont les absorbances et leurs rapports. Comme expliqué précédemment, les incertitudes de la mesure augmentent avec la concentration de CR et sont différentes d'un « échantillon » à un autre. Afin de donner une incertitude globale sur la mesure, les incertitudes pour les différents coups de pompes et les différents pH sont moyennés. Les données dans les solutions extrêmes acide et basique ne sont pas prises en compte. En effet, il est impossible de tirer une valeur de pH des mesures dans ces solutions, l'indicateur n'étant présent que sous l'une de ces formes. Les incertitudes de la mesure du pH (absorbances et rapport d'absorbance) avec APASCH sont présentées dans le Tableau 4.15 et tiennent lieu de spécifications.

A_{435}	A_{575}	R	R'
$\pm 0,0007$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0642$	$\pm 0,0056$

Tableau 4.15 APASCH - pH - Incertitudes globales sur les absorbances mesurées

Les rapports de coefficients d'extinction molaire du CR sont présentés dans le Tableau 4.16 (valeurs des coefficients en Annexe 22). Ils sont calculés par les mesures effectuées dans la solution de pH 4 et de pH 12. Ils sont en parfait accord avec ceux déterminés sur le spectrophotomètre du laboratoire (Article - Chapitre 2). Les 12 répétitions conduisent à des écarts-type particulièrement faibles, signe de l'excellent fonctionnement du système. Aussi, le calcul utilisant les données d'absorbance à différentes concentrations conduisent à des résultats

légèrement différents. Les e_i sont indépendants de la concentration (rapports). Les différences observées sont dues à la mesure en elle-même, se dégradant avec l'augmentation des absorbances mesurées.

[CR] (μM)	e_1	e_2	e_3	e_4
4298 (1cp)	0,0026 (0,0012)	2,6560 (0,0066)	0,0708 (0,0013)	0,0267 (0,0005)
8558 (2cp)	0,0027 (0,0007)	2,6215 (0,0048)	0,0694 (0,0008)	0,0265 (0,0003)
12819 (3cp)	0,0029 (0,0005)	2,5627 (0,0059)	0,0690 (0,0003)	0,0269 (0,0001)
17080 (4cp)	0,0030 (0,0003)	2,4714 (0,0058)	0,0685 (0,0004)	0,0277 (0,0002)
MOY	0,0028 (0,0006)	2,5779 (0,0058)	0,0694 (0,0007)	0,0269 (0,0003)

Tableau 4.16 Coefficients d'extinction molaire du CR dur APASCH, les écarts-types calculés pour les 12 répétitions sont donnés entre parenthèses.

De manière concrète, une seule valeur de e_i sera utilisée pour les calculs. Il est alors tentant de faire la moyenne des résultats pour les quatre coups de pompe, mais quelques précautions sont nécessaires. Ces différences sont négligeables pour e_1 , e_3 et e_4 puisqu'elles ne dépassent pas 0,001 unité ($\pm 0,0001$, $\pm 0,0008$ et $\pm 0,0003$, respectivement). Pour e_2 , par contre, les choses sont plus délicates. En effet, les valeurs calculées aux différents coups de pompe montrent de fortes différences (écart moyen à la valeur moyenne : $\pm 0,0699$). Cette disparité s'explique par le fait que e_2 est calculé à partir de $\text{eps}(575, \text{B})$, qui lui aussi, en fonction des données utilisées (1cp, 2cp, 3cp ou 4cp) montrent des différences significatives (Annexe 22, partie 2). Cette incertitude importante sur e_2 encourage l'exploitation des pentes des corrélations (S) permettant d'établir une autre valeur de e_2 , $e_2^{(S)}$. Cette dernière est sans doute plus robuste car elle tient compte de tous les points d'étalonnage (et non pas les deux seules solutions extrêmes acide et basique). Le calcul de $e_2^{(S)}$ est dérivé des développements réalisés pour l'alcalinité et en particulier l'équation (2.60) qu'il conviendra d'utiliser avec les données du CR. Les pentes des quatre corrélations sont moyennées elles aussi et pour le calcul, ce n'est pas le e_4 du Tableau 4.16 qui est utilisé mais celui calculé par la pente de la droite iso-pH 12 (qui est égale à $1/e_4$, et sera noté e_4^G , pour ne pas confondre). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.17. $e_2^{(S)}$

calculé est très proche de celui déterminé précédemment. Contrairement aux $\pm 0,0699$ d'écarts séparant les quatre valeurs, l'incertitude est maintenant bien moindre.

S	e_4^G	$e_2^{(S)}$
-2,7870 (0,0071)	0,0276 (0,0001)	2,5879 (0,0061)

Tableau 4.17 Valeurs de S et de e_4 utilisées pour le calcul de $e_2^{(S)}$

Ayant déterminé les paramètres optiques de l'indicateur, examinons maintenant le calcul du pH. Pour cela, le pH des trois solutions intermédiaires (pH 7, pH 8,2 et pH 9,18) est calculé (Tableau 4.18). Les échantillons ne sont pas « indépendants » de la calibration mais en font partie intégrante et le but ici est surtout d'évaluer la précision de la méthode. Par le même coup, les équations pH_1 , pH_2 , pH_{3b} et pH_S (voir partie 2.3.1.2 pour le détail des expressions et leurs différences) seront testées. Étant à une force ionique de 0,01 M c'est le pK_{CR} déterminé par {French:2002vn} qui est utilisé et dont ses variations en température sont décrites par l'équation (3.1) ; $pK_{CR} = 8,245$.

L'extrapolation à aucune addition des pH calculés pour chaque ajout permet de calculer le pH initial de l'échantillon. En guise d'illustration, ces extrapolations sont présentées dans la Figure 4.35. Dans le cas du tampon 9,18 et 8,2 l'ajout d'indicateur acidifie la solution ($pK_L < 7$). Inversement pour le tampon 7, l'indicateur se comporte plutôt comme une base, faisant légèrement augmenter le pH ($pK_L > 7$).

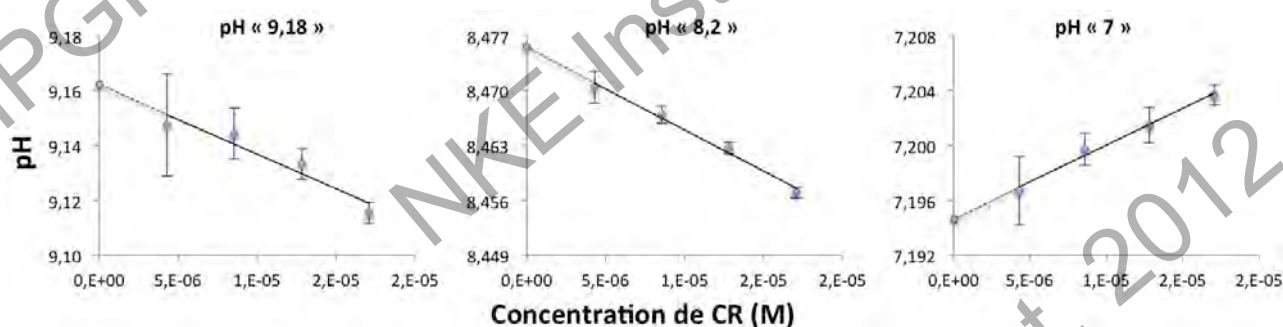


Figure 4.35 Extrapolation à aucune addition dans les 3 tampons et extrapolation du pH à aucune addition (point vert).

Les pH calculés pour chaque coup de pompe et la valeur extrapolée « vraie » sont reportés dans le Tableau 4.18 suivant.

Solution	pH (1cp)	pH (2cp)	pH (3cp)	pH (4cp)	pH (0)
pH 9,18	9,147 (0,019)	9,144 (0,009)	9,133 (0,006)	9,115 (0,004)	9,162 (0,021)
pH 8,2	8,470 (0,002)	8,467 (0,001)	8,463 (0,001)	8,457 (0,001)	8,475 (0,002)
pH 7	7,197 (0,002)	7,200 (0,001)	7,202 (0,001)	7,204 (0,001)	7,195 (0,002)

Tableau 4.18 pH calculé (pH_2) des solutions intermédiaires de la gamme de calibration. Valeurs pour les 4 injections et valeur extrapolée à aucune addition, pH (0). Les écarts-type sont entre parenthèses (n=12).

Au niveau de l'incertitude de la mesure, c'est celle du tampon 9,18 qui est la plus grande ($\pm 0,021$) due en grande partie à l'incertitude sur le pH calculé pour le premier coup de pompe mais aussi au fait que le colorant est quasiment uniquement sous sa forme basique, faisant chuter la sensibilité et la précision de la mesure. Pour conclure, cette calibration du CR montre bien le fort potentiel de la méthode par de très bons résultats. La précision de la mesure du pH, lors de cette expérience est de $\pm 0,002$ unité pH.

Je ne me lancerai pas dans une grande discussion sur la justesse de la méthode pour plusieurs raisons. D'abord, les pH « vrais » des solutions utilisées ne sont pas forcément connus avec une très bonne précision (tampon 8,2 notamment). Aussi, les comparaisons avec la méthode potentiométrique seront réservées pour les déploiements dans le milieu naturel. Enfin, la valeur du pH calculé dépend extrêmement du pK_{CR} (somme de deux logarithmes). Par contre, et ce afin d'évaluer la réponse des différentes déclinaisons des équations présentées dans le chapitre 2, elles sont utilisées tour à tour pour calculer le pH des trois solutions tampon. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.19.

Solution	pH_1	pH_2	pH_{3b}	pH_{5b}
pH 9,18	9,1622	9,1623	9,1624	9,1668
pH 8,2	8,4750	8,4753	8,4753	8,4749
pH 7	7,1895	7,1948	7,1948	7,1932

Tableau 4.19 pH calculé par les différentes équations

Les résultats ne diffèrent que de quelques millièmes d'unités pH montrant une bonne cohérence des paramètres de calibration et confortent bien les résultats présentés dans l'article : l'approximation négligeant e_1 est tout à fait acceptable (utilisation de pH_2 au lieu de pH_1) à la condition que le pH de la solution mesurée ne soit pas « trop acide » : dans le pH 9,18, la différence est minimale (0,0001 upH) ; dans le pH 7, maximale (0,0053). L'utilisation de e_4 à la place de e_3 de pH_2 , (conduisant à pH_{3b}) ne change rien (ou presque) au pH calculé. Enfin, le calcul du pH utilisant les pentes des corrélations pH_s , (où e_2 de pH_{3b} , est remplacé par $e_2^{(s)}$) sort un peu du lot pour les tampons 9,18 et 7 (0,0037 upH). Pour le tampon 8,2 l'utilisation de pH_{sb} ne change quasiment rien à la valeur calculée. En effet, ce point est géographiquement situé au centre de la droite de corrélation. Étant en quelque sorte le centre de gravité des « mouvements » que peut subir la droite de corrélation à ses extrémités³¹, ce point n'est que très peu affecté par l'utilisation de e_2 ou $e_2^{(s)}$ (dans pH_{3b} et pH_{sb}).

4.6.2 Alcalinité

4.6.2.1 Matériel et Méthode

C'est maintenant la cellule alcalinité qui est branchée au circuit d'eau et APASCH passé en mode « Alc seule ». Comme cela a été expliqué, les paramètres optiques de la CWA sont déterminés par une gamme d'étalons d'alcalinité. Elle est réalisée à partir d'une solution concentrée de $NaHCO_3$ 1 M et comporte 6 points allant de 1 à 6 mM. Seule la solution mère a été titrée par la méthode de Gran. $Alc = 9,36583 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-6} M$ ($n=3$). La CWA préparée est semblable à celle préparée pour les expériences au laboratoire (Chapitre 2). Les concentrations en BPB et NaCl restent inchangées ($2 \cdot 10^{-4} M$ et 2M respectivement). La concentration de HFO dans la CWA est déterminée précisément par une titration. $Fo_{CWA} = 1,26797 \cdot 10^{-1} \pm 7 \cdot 10^{-6} M$ ($n=3$). Le volume de la pompe alcalinité a été re-déterminé à 56.06 μL (par pesée de la réserve d'indicateur, voir section 4.3.5) et dans la disposition dans laquelle il sera pour les mesures afin d'être le plus précis possible. Les facteurs de dilution sont donc de 28,09 pour la CWA (BPB à $7,12 \cdot 10^{-6} M$, $Fo_T =$) et de 0,96 pour l'échantillon. C'est 3 μL au dessus de la

³¹ C'est les points acides et basiques qui sont les plus variables. La Figure 3.24 est un exemple typique de « mouvements » que peut subir la droite. L'exemple n'est pas tout à fait approprié le « mouvement » est créé artificiellement par un traitement mathématique.

valeur précédemment déterminé, 6 μL par rapport à la valeur constructeur mais dans la pratique, peut importe, du moment que le volume délivré soit connu avec précision. C'est toujours 4 L de chaque étalon qui sont préparés.

Lors de la calibration pH, la fréquence de mesure était réglée pour enchaîner les mesures sans trop d'attente entre les cycles. Ce rythme effréné m'avait en quelque sorte un peu pressé pour les diverses manipulations de préparation des solutions. Il était clair que la seconde calibration se déroulerait autrement. Des temps d'attente confortables entre les cycles ont donc été fixés, l'expérience s'étalant sur la journée. Cette différence, à priori minime, fit surgir un problème complètement inattendu et causant bien du tort à la mesure de l'alcalinité...

4.6.2.2 Premiers Résultats et Incohérences des Données

Comme à l'accoutumée maintenant, les résultats de calibration sont présentés dans les diagrammes $A_{592}=f(A_{435})$ (Figure 4.36).

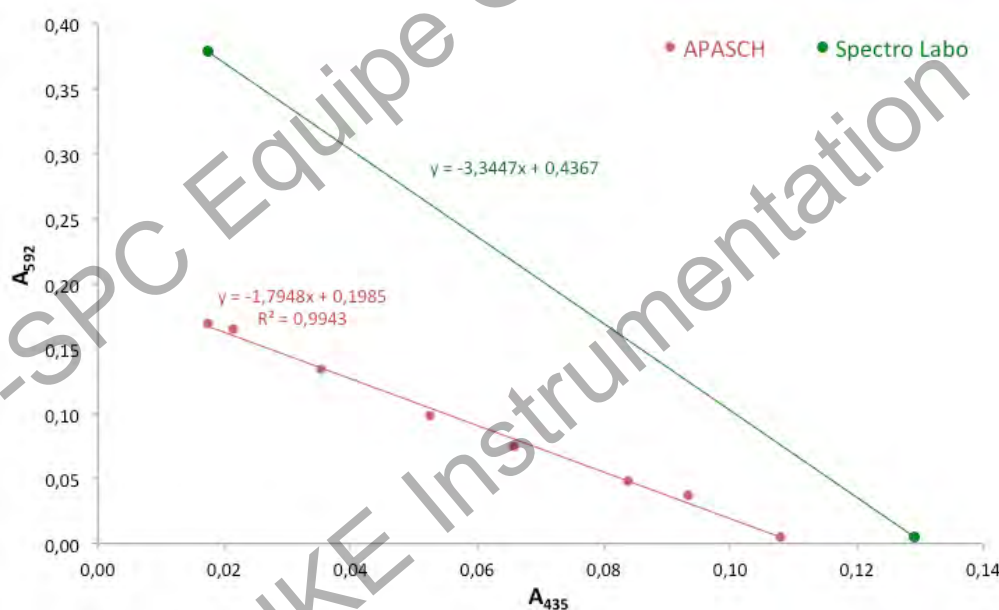


Figure 4.36 APASCH Calibration Alc - Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ et comparaison avec des données antérieures.

Les résultats sont très déroutants. Les valeurs d'absorbances sont beaucoup plus faibles que celles mesurées lors de la mise au point de la méthode sur le spectrophotomètre du laboratoire, avec des solutions ayant la même composition. Les bandes passantes des sources lumineuses étant, il est vrai, plus importante sur APASCH ne peuvent malgré tout pas expliquer entièrement ces différences. L'autre constatation assez inquiétante est la corrélation en elle

même. Elle présente une pente radicalement différente, signe d'une quantité de BPB différente entre les mesures. Les solutions ont été passées du plus acide au plus basique. En suivant cet ordre sur la Figure 4.36 (de droite à gauche donc), les points s'écartent de plus en plus de la droite de référence, signe d'une diminution de BPB dans la cellule (la pompe fonctionne de moins en moins bien) ou d'une baisse de la sensibilité de la mesure (l'optique fonctionne de moins en moins bien). On reviendra sur cette forte dualité entre ces deux « pôles » déjà largement décrite dans le Chapitre 2, lors de l'établissement des équations spectrophotométriques pour la mesure de l'alcalinité, l'essentiel étant maintenant de comprendre les raisons de ces résultats.

4.6.2.3 Investigations

Suite aux observations précédentes, les recherches se sont, en premier lieu, orientées vers deux éléments, l'optique ou la micropompe malgré la détermination préalable effectuée (56,06 μL).

C'est à ce moment qu'un détail, prenant maintenant une ampleur démesurée, m'a « sauté » au yeux : la CWA présente une différence de taille par rapport à la solution de CR : elle est loin d'être limpide, je dirai même trouble ... ceci expliquerait-il cela ? Après réflexion et discussion, il est fort probable que la CWA soit trop chargée en NaCl (2 M, 116 g.L^{-1}) car un indicateur coloré est et a toujours été limpide. C'est « un détail » qui m'a et nous a d'ailleurs, tous, échappé. En considérant cette hypothèse, le NaCl précipitant emmènerait avec lui du BPB, simulant, à tort, un mauvais fonctionnement de la micropompe ou du banc optique (absorbance mesurée plus faible). Cette hypothèse expliquerait bien les mesures de la Figure 4.36. Aussi, et c'est la toute la perfidie de la chose, le problème ne fut pas mis en évidence car résolu ou contourné malgré moi dans la manière d'avoir mené la mesure. Lors de la mise au point au laboratoire (Chapitre 2) les CWA utilisées étaient machinalement agitées avant pipetage, réflexe de chimiste je suppose. En homogénéisant les solutions, le NaCl (et donc la fraction de BPB associée) était remis en suspension. Le prélèvement n'étant donc pas appauvri en BPB. Pour les expériences préliminaires sur APASCH, je pense que le phénomène n'a pas été décelé car la mise au point a été la succession de beaucoup de « petites expériences ». En effet, les expériences ne duraient guère plus d'une heure ou deux, ne laissant pas le temps au

NaCl et au BPB de se déposer ; il était de plus assez rare que le flacon contenant la CWA reste immobile durant ces deux heures d'expérience.

Trois hypothèses étant maintenant avancées (banc optique, micropompe ou « NaCl »), il convient de les vérifier.

L'expérience précédente est reconduite avec une CWA identique. Une gamme d'alcalinité est à nouveau préparée. Chaque solution a été titrée une fois par la méthode de Gran afin de connaître avec précision son alcalinité. En parallèle, un mélange est préparé à la main à l'extérieur du capteur (fiolle, pipettes) à partir de la même réserve de CWA. Le facteur de dilution γ est bien sûr respecté afin de la rendre comparable avec celle « préparée » dans la cellule par APASCH. Cette solution « extérieure » est d'une part analysée avec le spectrophotomètre du laboratoire mais aussi mesurée avec APASCH (injection à la seringue, APASCH en mode manuel, pas de cycle, juste une mesure simple). La première mesure permettra de contrôler le fonctionnement de l'optique du capteur, la seconde, le fonctionnement des pompes.

Afin de s'affranchir de la troisième hypothèse (dans un premier temps), la CWA est filtrée à $0,45\ \mu\text{M}$ (filtres pour seringue, MilliPore). La solution est maintenant limpide (Figure 4.37).



Figure 4.37 Echantillons de CWA après et avant filtration à $0,45\ \mu\text{M}$ et ces mêmes CWA diluées dans NaOH (bleu) et HCl (jaune)

Les résultats d'absorbances sont présentés dans la Figure 4.38 suivante. Les absorbances mesurées par les trois méthodes sont très proches les unes des autres et comprises dans un bandeau de 0,02 unités de DO. Cela montre que l'optique et les pompes fonctionnent bien et que c'est bien la dernière hypothèse, à savoir la concentration trop importante de NaCl dans la solution qui était responsable des résultats obtenus lors de la première calibration.

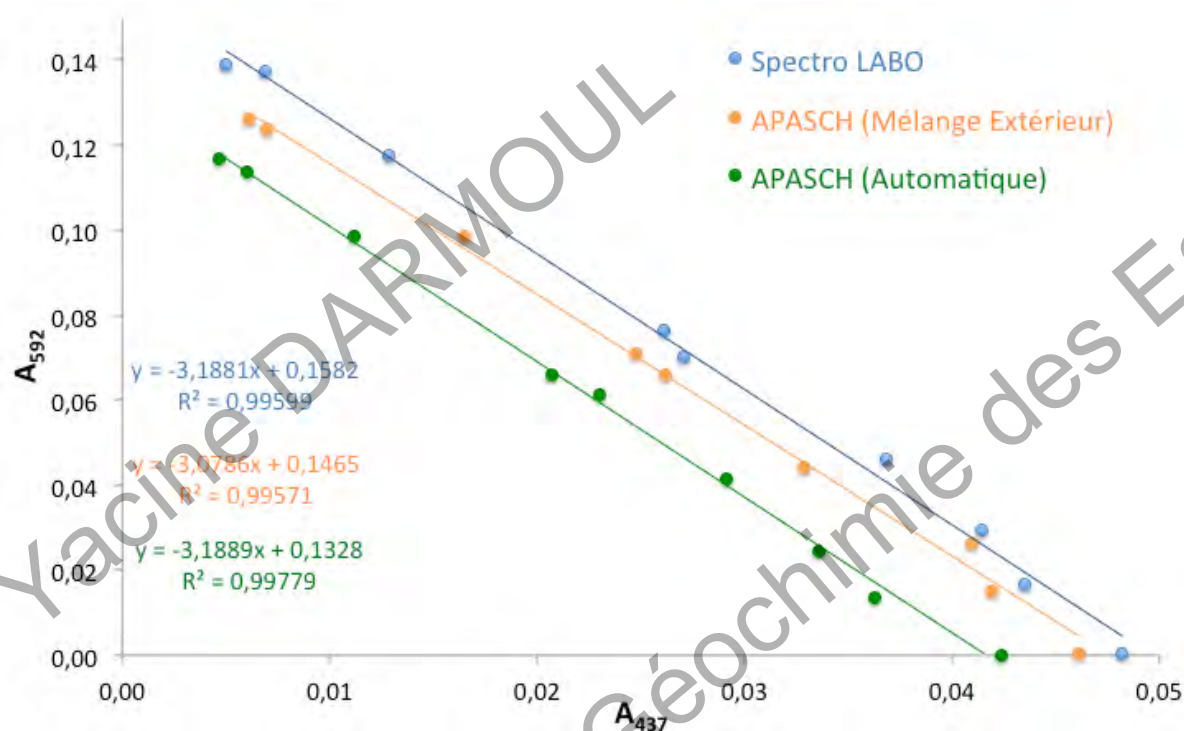


Figure 4.38 Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ Comparaison des absorbances obtenues avec APASCH directement ou via un mélange extérieur et celles obtenues sur le spectrophotomètre du laboratoire.

Les absorbances mesurées avec APASCH en automatique sont les plus faibles (les pompes délivrent sans doute un peu moins que prévu et la bande passante est plus large sur APASCH) mais montrent le meilleur alignement. A ce propos, « les calibrations » obtenues à partir d'une gamme de carbonate sont évidemment beaucoup moins « contrôlées » que les calibrations faites initialement au laboratoire, au fur et à mesure de la titration de la CWA.

Les pentes sont à nouveau cohérentes avec les expériences de laboratoire, mais, comme en témoigne la Figure 4.39, la filtration a fait diminuer l'absorbance de 66 %. En voulant filtrer le NaCl, une fraction du BPB a aussi été piégée, car physiquement lié au NaCl.

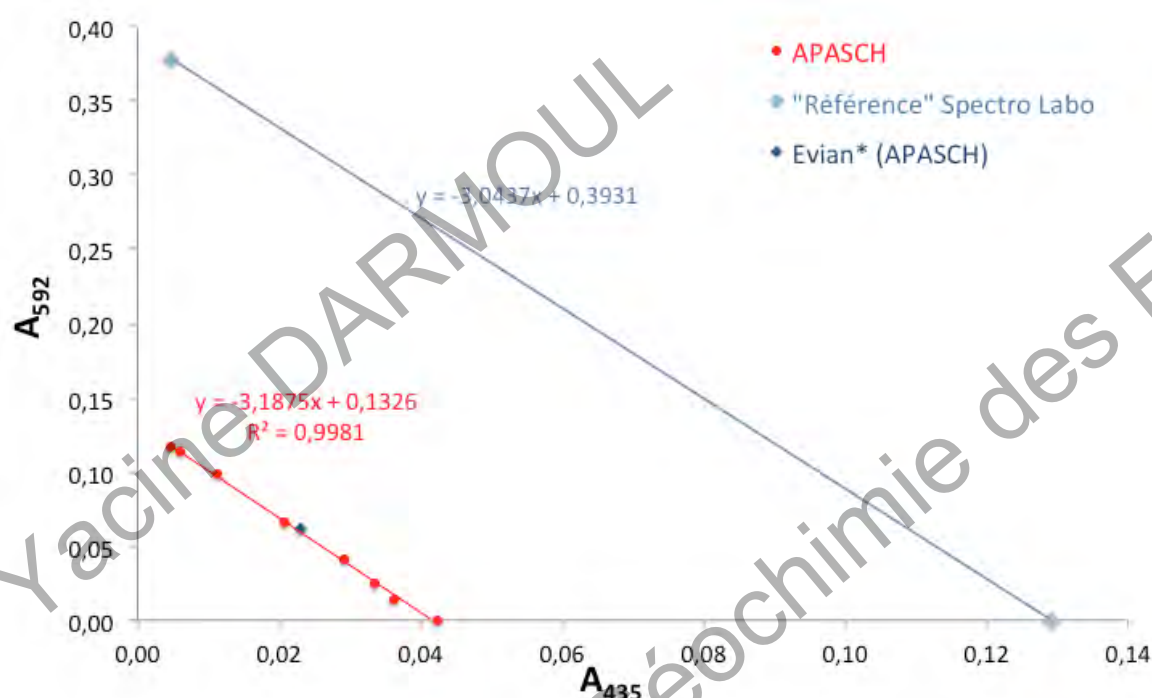


Figure 4.39 Diagramme $A_{592}=f(A_{435})$ Comparaison des absorbances obtenues avec des valeurs de « références ».

Malgré des coefficients d'extinction molaire extrêmement bas, il est possible de calculer leurs rapports qui sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de la mise au point au laboratoire (« référence »). Les données sont regroupées dans le Tableau 4.20 suivant.

ϵ_{435}^A	ϵ_{435}^B	ϵ_{592}^A	ϵ_{592}^B
4133	455	11388	15
e_1	e_2	e_3	e_4
0,00374	2,7552	0,1102	0,0399

Tableau 4.20 Coefficients d'extinction molaire du BPB et rapports associés après filtration de la CWA

Point de la Gamme	Alc (Gran)	Alc ₂	Alc _{Sb}	Erreur Relative (Ref. : Gran)
« 1 mM »	1001	1217	1215	21,4 %
« 2 mM »	2042	2266	2220	9,7 %
« 3 mM »	3053	3219	3227	5,5 %
« 4 mM »	4010	4141	4066	2,3 %

Tableau 4.21 Alcalinités calculées (μM) par la méthode de Gran et la méthode spectrophotométrique (Alc₂ et Alc_{Sb})

Malgré des résultats honorables sur le calcul de l'alcalinité, les considérations précédentes présagent de nouvelles difficultés à résoudre. En effet, lors d'un déploiement de plusieurs jours, le NaCl accompagné du BPB « sédimentera » dans la réserve de colorant et la micropompe prélèvera dans un surnageant appauvri en BPB. Mais le temps faisant son œuvre, la seconde mission pour le lac d'Aiguebelette, MAC-2, avait sonné. Dans l'urgence de la préparation de la mission (!), qui ne serait reportée sous aucun prétexte, une solution mécanique a été trouvée. Un agitateur magnétique a été ajouté dans la PeliCase³² sous la réserve de CWA. L'agitateur est d'ailleurs bien visible dans le deuxième bandeau de la Figure 4.23 (bloc bleu). Cette solution permettra en théorie une CWA toujours homogène.

4.7 APASCH : PREMIERES MESURES IN-SITU HAUTE FREQUENCE (MAC-2)

Cette mission fut fortement « calquée » sur la première (MAC-1) et les résultats seront par conséquent assez rapidement présentés. Les mesures de pH et d'alcalinité obtenues avec le capteur seront comparées aux méthodes de mesures classiques (électrode pour le pH et titration de Gran pour l'Alc). Une fois n'est pas coutume, je commencerai par l'alcalinité afin de prolonger les discussions précédentes sur la précipitation de NaCl dans la CWA venant fortement perturber la mesure.

³² Léger anachronisme dû à la nécessité de structuration de ce manuscrit. Ces tests en laboratoire ont été plus ou moins menés en même temps que la conception et la réalisation de la PeliCase, qui ne s'est d'ailleurs pas faite en un jour..

4.7.1 Expériences Préliminaires

Sur le terrain, comme à l'accoutumée, une « gamme d'étalonnage » est préparée, ici, un peu réduite. Elle est composée de 5 solutions : les deux solutions extrêmes acide (HCl 1%) et basique (NaOH, 0,01M), deux solutions de HCO_3^- (2 et 3 mM) et une solution d'Evian* (~2,9 mM). Par manque de temps, une seule mesure sur chaque point extrême est effectuée, la mesure des autres points de la gamme étant au moins doublée (voir même triplée pour Evian*). Une dizaine de minute séparent les différentes mesures et les résultats sont présentés dans la Figure 4.40 suivante.

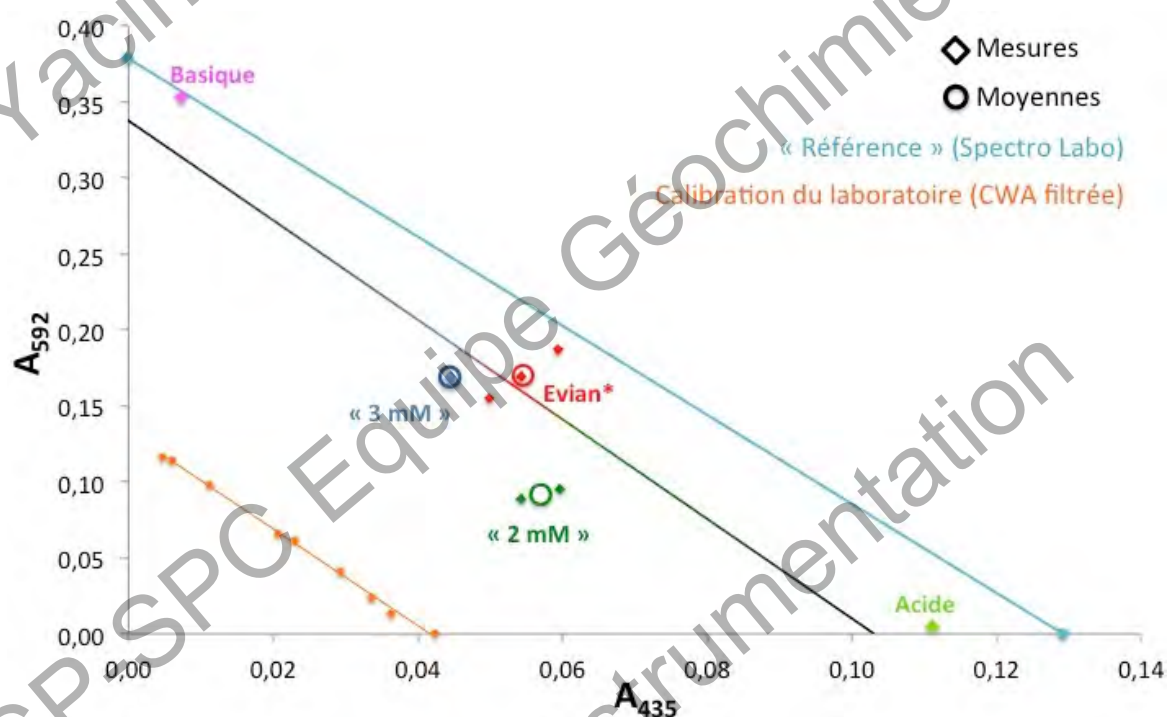


Figure 4.40 MAC-2. Calibration Alcalinité

Le système d'agitation permet de se rapprocher des absorbances de référence mais il reste cependant peu efficace. La répétabilité entre les mesures sur la même solution n'est pas très bon sauf pour le point à 3 mM (Tableau 4.22)

	« 2 mM »	« 3 mM »	Evian*	Acide	Basique
A'_{435}			0,0498		
	0,0543	0,0445			
			0,0543	0,1111	0,0073
	0,0596	0,0443			
A'_{592}			0,0594		
			0,1550		
	0,0888	0,1693			
			0,1692	0,0046	0,3532
	0,0954	0,1682			
			0,1870		

Tableau 4.22 MAC-2 – Calibration Alcalinité – Données d'absorbances

On voit clairement, pour Evian*, les trois mesures se décaler vers le haut à droite, signe d'une augmentation de concentration de l'indicateur dans la cellule, même si chimiquement cela est difficile à justifier; cela confirme les conclusions précédentes sur le fait que la non-homogénéité de la CWA vient perturber la mesure. En effet, un dépôt de NaCl et BPB va se déposer dans le flacon au fur et à mesure du temps. Malgré la mise en place du système d'agitation (le BPB se déposant dans le tuyau entre la réserve de CWA et la micropompe), les quantités délivrées par la micro-pompe ne contiennent pas la même quantité de colorant, et ce, non pas à cause d'un volume différent mais bel est bien d'une concentration BPB différente.

Les e_i peuvent être déduits des mesures dans les solutions extrêmes et sont maintenant proches des valeurs obtenues lors de la mise au point au laboratoire (Article – Chapitre 2). Les résultats ainsi que les calculs d'alcalinités associés sont regroupés dans l'Annexe 23 mais les erreurs sont, pour les meilleures mesures, d'une dizaine de pourcent.

Le pH, fonctionnant parfaitement bien, n'a fait l'objet que de quelques mesures sur de l'eau fraîche du lac et en utilisant les paramètres optiques déterminés précédemment au laboratoire. Les données restent cohérentes avec celles trouvées l'année dernière à la même époque. La mission n'ayant duré que 3 jours, il a vite fallu aller déployer APASCH sur la barge, pour ces premières mesures *in-situ* et haute fréquence et ce, de manière complètement automatisée.

4.7.2 Déploiement

Quelques clichés de la mission permettent de se représenter un peu plus concrètement les choses (Figure 4.41). APASCH est réglé en mode « pH-Alcalinité » et la fréquence de mesure est de 10 min. La durée de pompage d'eau est fixée à 40 secondes et il est assuré par la pompe qui plonge directement dans l'eau et amenant cette dernière dans la Pelicase.



Figure 4.41 MAC-2. Photos de la mission

Avant de regarder en détail les chroniques de pH et d'alcalinité enregistrées, un nouveau problème, cette fois-ci d'ordre mécanique, est apparu : la pompe à eau a montré quelques faiblesses et s'est tout bonnement arrêté de fonctionner, ne rinçant plus la cellule. Le déploiement a donc seulement duré 53 cycles, soit un peu plus de huit heures.

Selon la méthode de Gran, l'alcalinité de l'eau du lac est très stable au cours de la période de déploiement ($\sim 2400 \mu\text{M}$). Les mesures spectrophotométriques sont très dispersées. La moitié d'entre eux présente un assez bon accord avec la méthode de référence, l'autre moitié

conduisant à des alcalinités négatives ou au contraire très hautes (Figure 4.42); en éliminant les points aberrants, on peut comparer plus efficacement les résultats d'APASCH avec ceux obtenus par la méthode de Gran. En moyenne, en prenant pour référence cette dernière méthode, Alc(2) calcule une alcalinité sous-estimée d'environ 3%, alors que Alc(Sb) la sur-estime de 2%.

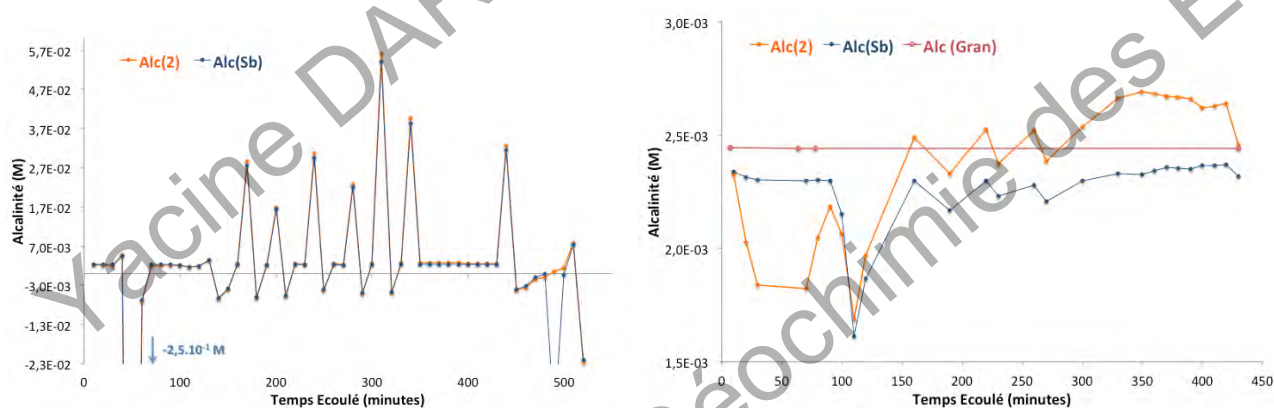


Figure 4.42 MAC-2 : Chronique Alcalinité avec APASCH et comparaison avec la méthode de Gran (points aberrants supprimés)

Avant d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats, la chronique de pH est présentée dans la Figure 4.43 et présente le même genre de profil de celui de la figure précédente, avec des « sauts » intermittents.

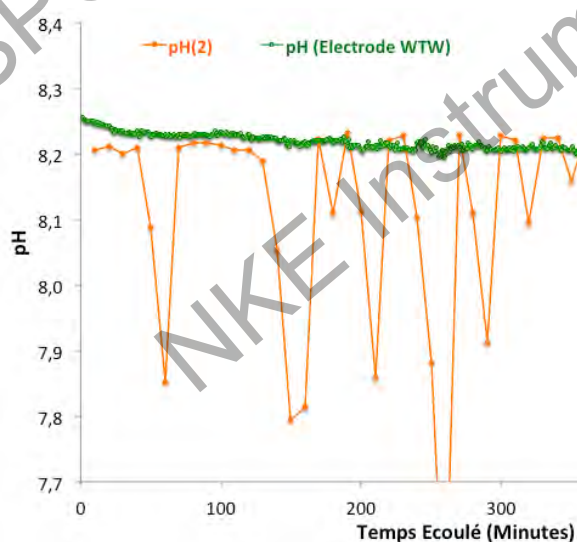


Figure 4.43 MAC-2 : Chronique pH avec APASCH et comparaison avec des données potentiométriques

La méthode spectrophotométrique diffère de seulement d'environ 0,02 unité pH par rapport à l'électrode (pour les points qui ne sont pas aberrants). Seul pH₂ est tracé car les autres déclinaisons conduisent à quelques millièmes d'unité pH de différence seulement (Tableau 4.23)

Temps Ecoulé (min)	pH ₁	pH ₂	pH _{3b}	pH _{Sb}
80	8,2157	8,2162	8,2167	8,2157
90	8.2161	8.2166	8,2139	8,2129
100	8.2134	8.2139	8,2049	8,2039
110	8.2043	8.2049	8,2065	8,2055
120	8.2059	8.2065	8,2167	8,2157

Tableau 4.23 Extrait de la chronique pH et comparaisons des différents modes de calcul

Comme annoncé en début de partie, un dysfonctionnement mécanique est apparu, celui au niveau de la pompe, qui a fonctionné par à-coups pour, au final, s'arrêter en fin de déploiement. Pour s'en convaincre, la Figure 4.44 présente les valeurs de transmittances enregistrées pour les deux cellules.

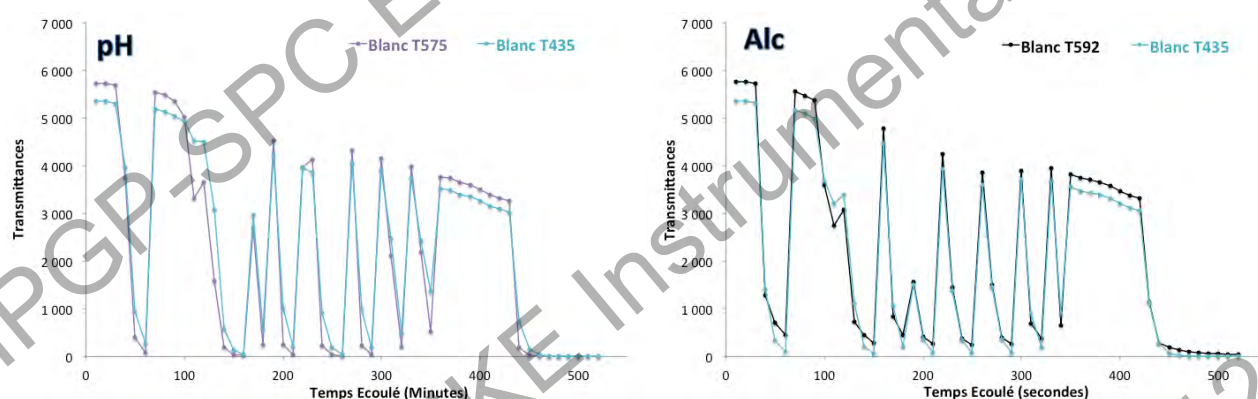


Figure 4.44 MAC-2 – Analyse des transmittances des « blancs » pour le pH et l'alcalinité.

Les deux tracés sont extrêmement similaires, signe d'un « dysfonctionnement » commun : le rinçage des cellules. La pompe, marchant par intermittence, est responsable des « sauts » observés dans les transmittances. De plus, ces dernières baissent au cours du temps (l'absorbance augmente) signe, à priori, d'un rinçage de moins en moins efficace.

C'est lors du premier retour sur la barge pour le premier relevé de données (qui fut d'ailleurs le dernier), qu' APASCH fut trouvé en train de fonctionner mais la circulation d'eau ne se faisait plus. La pompe fonctionnait encore (elle vibrait), mais à un régime bien bas, l'empêchant d'amener l'eau jusque dans les cellules et ainsi les rincer. Les colorants se sont donc fortement accumulés dans ces dernières (Figure 4.45). Aussi de nombreuses bulles sont visibles et collées aux parois du tuyau tygon. Leur présence reste (pour l'instant) inconnue.



Figure 4.45 MAC-2 . Cellules à la fin du déploiement. Le rinçage n'étant plus effectué, les indicateurs se sont accumulés dans les cellules.

Suite à ces constatations, APASCH fut ramené à quai, à contre-cœur mais il n'y avait plus rien à faire sur la barge. A des fins de diagnostic, la pompe a été directement branchée sur la batterie qui était pleine charge et elle ne fonctionna pas mieux.

De retour au laboratoire, l'INSU fut vite mis au courant. Suite à quelques discussions, la cause probable de ce dysfonctionnement est l'infiltration d'eau jusque dans le moteur de la pompe. En effet, les pompes sont surmoulées et seuls deux fils dépassent de la pompe (5 cm). Le point de jonction (soudure), entre ces fils et ceux de la carte électronique, plonge dans l'eau. Même si bien sûr elle fut initialement protégée par de la gaine thermo-rétractable et du scotch isolant, cela n'a pas suffi. L'eau s'est en effet introduite petit à petit jusqu'au moteur en passant par les minuscules espaces existant entre la gaine des fils et le cuivre les composant. Cet incident fut rapidement réglé par l'envoi d'une nouvelle pompe « préparée » par M. Guillot et rendue étanche (Figure 4.46)



Figure 4.46 Étapes d'étanchéification suite à la panne de pompe à eau (Photos : Antoine Guillot, INSU)

De part la légère frustration ressentie suite à ces problèmes mécaniques et le sentiment que le succès n'était vraiment pas loin, un troisième déploiement, MAC-3 fut rapidement planifié.

Restait à plancher sur les problèmes de NaCl. Les deux semaines de battement entre les deux missions ont permis d'élaborer une solution à ce problème et de d'établir, comme pour le pH, des spécifications sur les performances d'APASCH sur la mesure de l'alcalinité.

4.8 PREPARATION DE MAC-3 : SOLUTION AU PROBLEME DE PRECIPITATION DANS LA CWA ET CALIBRATION ALCALINITE

4.8.1 Précipitation De NaCl - Solutions

La solution la plus simple consiste à diminuer les concentrations de NaCl dans la CWA. Cinq CWA contenant des concentrations de plus en plus faibles de NaCl sont préparées (de 2M à 0 M, pas de 0,5 M). Ces solutions contiennent par ailleurs BPB à $2 \cdot 10^{-4}$ M et HFO à $1,2 \cdot 10^{-1}$ M. Afin de faciliter le mélange le plus possible, le BPB est ajouté à partir d'une

solution concentrée (1.10^{-3} M) et non pas sous sa forme solide directement. L'acide formique est quant à lui ajouté en dernier.

A ma grande surprise, lors de la préparation de ces cinq solutions, aucun précipité n'a été observé. 72 H après, les solutions étaient toujours aussi limpides et aucun dépôt n'a été observé. Même dans la solution à 2 M (en NaCl), seules de petites paillettes (BPB, BPB+NaCl ?) étaient en suspension dans le mélange mais le colorant n'avait en rien l'aspect de ceux préparés précédemment (Figure 4.37, première vignette flacon de droite).

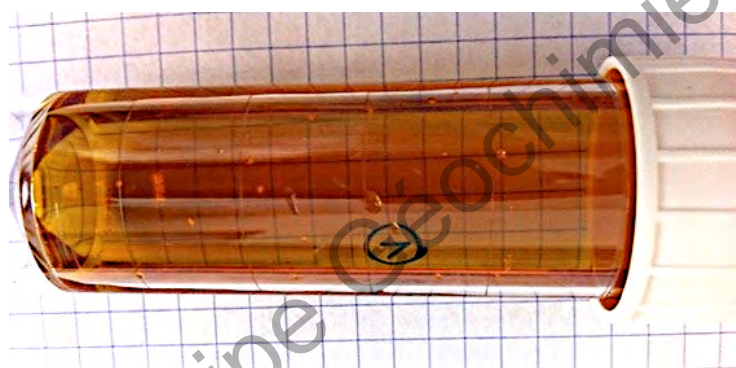


Figure 4.47 CWA contenant 2 M de NaCl ne présentant aucun dépôt de NaCl

Le protocole de préparation de la CWA n'est pas en cause car des CWA préparées avant MAC-2 selon ce protocole n'avaient rien apporté de nouveau. La seule autre différence était le sel de BPB. En effet, celui utilisé jusqu'à présent (sel de sodium, Merk) avait été oublié à Aiguebelette et un sel plus ancien stocké au laboratoire (sel de sodium, Merk aussi) a été utilisé pour l'expérience présente. La nature du sel de BPB serait donc la cause des précipitations observées. A ce propos, les deux sels ont des aspects assez différents : le plus récent est d'une couleur plutôt bleu foncé-noir alors que le plus ancien (celui utilisé dans la présente expérience) est plutôt de couleur brune, correspondant aux descriptions de la littérature.

De rapides analyses de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) des deux indicateurs n'ont montré aucune différence notable entre les deux sels. Cependant, une différence il y en a bien une, sûrement minime, et résidant dans la nature des adjuvants associés au sel de BPB qui varient selon le fabricant. L'idée pour la suite étant de commander plusieurs marques de BPB différentes et de tester celles qui ne créent pas de précipité.

Les causes du précipité ayant été cernées, les cinq CWA sont testées sur la mesure d'un échantillon d'eau d'Evian* ($\text{Alc} = 2951 \mu\text{M}$) sur le spectrophotomètre du laboratoire (triplicat), ne voulant pas mêler à l'expérience les incertitudes concernant APASCH. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4.24. Les paramètres optiques utilisés pour les calculs sont ceux présentés dans l'article (Chapitre 2). Les pK_{BPB} et pK_{Fo} n'ont pas été calculés pour chaque force ionique mais le but ici n'est pas d'évaluer la justesse de la méthode mais de voir, si mécaniquement, chimiquement plutôt, la réaction est viable.

NaCl (M)	0	0,5	1	1,5	2
Alc Calculée (μM)	2448 (12)	2956 (17)	3058 (9)	3091 (14)	3126 (10)
Erreur relative / Evian* Théorique (%)	-17	0,2	3,6	4,7	5,9

Tableau 4.24 Alcalinité Calculée d'un échantillon d'Evian* avec des CWA contenant des quantités décroissantes de NaCl.

Les erreurs obtenues pour les solutions contenant du NaCl sont relativement faibles et proviennent en grande partie d'un défaut de calibration (le sel est ancien et les données de calibration utilisées n'ont pas été déterminées avec ce dernier). On voit une nette différence avec la solution sans NaCl, cette dernière n'étant absolument pas tamponnée (en force ionique), la réaction entre HFO , BPB et les HCO_3^- de l'eau d'Evian* pourrait être qualifiée de « chaotique » et « violente »³³ conduisant à une forte erreur sur l'alcalinité calculée. Les solutions préparées dorénavant contiendront seulement 1 M de NaCl au lieu de 2 initialement. Il conviendra, bien sûr, de tenir compte de cette baisse de force ionique dans les calculs de pK_{Fo} et pK_{BPB} (Chapitre 3).

En toute fin de thèse, une CWA préparée avec un sel de BPB de la marque Alfa-Aesar ne montre aucune précipitation de NaCl et ce, même pour des concentrations de 2 M. Le sel est lui aussi de couleur brune-orangée.

Ayant trouvé une solution à la précipitation de NaCl dans la CWA, ne restait plus qu'à réaliser la calibration du colorant sur une gamme d'étalons d'alcalinité (expérience tentée

³³ L'électroneutralité globale étant toujours respectée, les échanges de protons de HFO et HL^- vers HCO_3^- entraînent des « déséquilibres de charges » (électriques). Lorsque Na^+ et Cl^- sont présents en excès dans la solution, ces ions permettent de compenser aisément ces déséquilibres. En leur absence, la réaction est violente, les déséquilibres de charges étant plus difficilement compensés. Je conviens que cette définition reste assez imagée et est à considérer avec précaution.

initialement dans la section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et de retourner sur le errain obtenir la première chronique pH et alcalinité, *in-situ* et haute fréquence digne de ce nom !

4.8.2 APASCH – Calibration Alcalinité – Nouvelle Tentative Et Succès

La même procédure que précédemment est adoptée. La gamme est composée de quatre solutions d'hydrogénocarbonate (1, 2, 3 et 4mM) titrés par la méthode de Gran auxquelles s'ajoutent les deux solutions extrêmes et celle à 0Neutralisation (l'échantillon est alors de l'eau MQ). La CWA préparée pour l'occasion est composée de 1 M de NaCl, de 2.10^{-4} M de BPB (sel qui ne précipite pas, bien entendu) et de HFO à une concentration de $1,17702.10^{-1}$ M (déterminée par titration). Par sécurité et afin d'éliminer des incertitudes, le volume délivré par la micropompe est une nouvelle fois déterminé par pesée et il est de $55,30 \pm 0,12 \mu\text{L}$ ($n=100$). Les facteurs de dilution sont donc de 28,48 pour la CWA (BPB à $7,02.10^{-6}$ M et $F_{OT}=4133\pm13 \mu\text{M}$, $n=3$) et de 0,97 pour l'échantillon. Les résultats sont présentés dans un diagramme corrélant les deux absorbances de travail (Figure 4.48). Les deux droites sont quasiment parallèles et très proches en terme de quantité de colorant délivré. Les paramètres optiques de l'indicateur peuvent donc être déduits (Tableau 4.25).

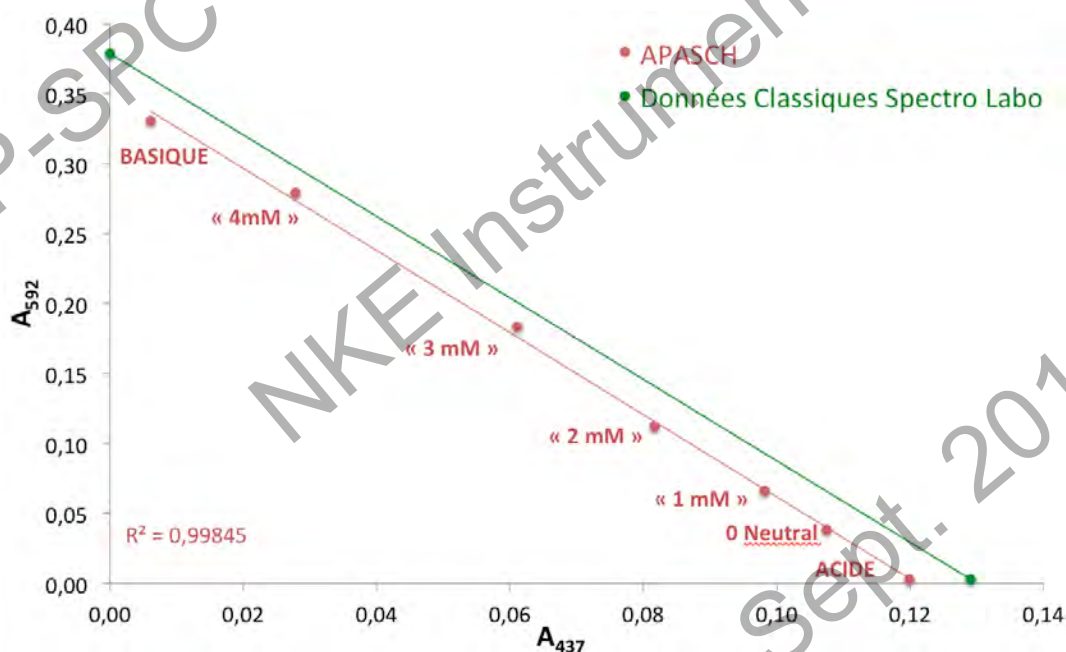


Figure 4.48 APASCH . Calibration Alcalinité avant MAC-3

eps(435,A)	eps(435,B)	eps(592,A)	eps(592,B)		
17080	872	394	47052		
e ₁	e ₂	e ₃	e ₄	S	e ₂ ^(S)
0,0231	2,7548	0,0511	0,0185	-2,9360	2,7845

Tableau 4.25 Paramètres optiques du BPB – Calibration avant MAC-3

Les résultats paraissant de bonne qualité, le pK_{BPB} est déterminé par la méthode décrite dans la section 3.3.2.2.2 . Il est calculé égal à 3,889, en très bon accord avec les valeurs calculées à l'aide du spectrophotomètre du laboratoire (3,840 dans l'article). Il en est de même pour α_K (K_{BPB}/K_{F0}), calculé égal à 0,439 (0,440 dans l'article), la baisse de moitié de la force ionique jouant donc peu sur les constantes de dissociation.

Enfin, afin d'évaluer la qualité de la calibration, les alcalinités des points intermédiaires sont calculées par la méthode spectrophotométrique (Alc_2) et comparées à celles déterminées par la méthode de Gran. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.26 suivant. La méthode spectrophotométrique est en très bon accord avec la méthode potentiométrique de référence (absorbances en Annexe 24). Les différences représentent en moyenne moins de 2% de l'alcalinité totale (Gran). En général, Alc_2 (Alc_{Sb}) sur-estime (sous-estime) l'alcalinité selon Gran.

	« 1 mM »	« 2 mM »	« 3 mM »	« 4 mM »
Alc (Gran)	1011	2015	3027	4028
Alc_2	1019	2060	3106	4051
Alc_{Sb}	988	2033	2982	3905
Différence Alc_2 -Gran	8	45	79	23
Différence Alc_{Sb} -Gran	-23	18	45	-123

Tableau 4.26 Calibration APASCH avant MAC-3 – Calcul des alcalinités (en μM) des points intermédiaires de la gamme avec les données d'absorbances acquises (Alc_2) et comparaison avec la méthode de Gran.

Fort de ces bons résultats, la séquence pH et Alcalinité maintenant complète et à priori au point, APASCH est testé durant 24 H au laboratoire en « conditions réelles » avant le grand départ pour MAC-3.

4.8.3 Test D'endurance Au Laboratoire

APASCH est testé en mode pH-Alc en conditions réelles (DL, batteries..) dans de l'eau d'Evian* pendant 24 heures. En parallèle, le pH est suivi avec une électrode et l'alcalinité par des titrations (Gran). Pour le pH, on utilise les valeurs obtenues lors de la calibration précédente (préparation de MAC-2). Afin d'avoir un volume assez grand pour tenir toute la nuit (APASCH est cadencé à une fréquence de 30 min), on doit disposer d'assez d'échantillon. Grâce à un petit calcul de dimensionnement, un grand bac pouvant contenir environ 80 L est choisi; c'est ce dernier qui constituera notre « petit lac », afin de tester APASCH sur une longue durée (MAC-2 n'a durée que 8 heures). La commande d'Evian* fut conséquente compte tenu des volumes mis en jeu. Vu les volumes, la dilution par deux (passage d'Evian à Evian*) ne peut pas être exacte mais le contrôle des alcalinités par la méthode de Gran est faite sur des « échantillons » prélevés directement dans le bac, c'est à dire le même échantillon qui est analysé par APASCH, éliminant les incertitudes de dilution.

4.8.3.1 pH

Tout d'abord, durant l'expérience, la température a varié de 22.7°C à 23.3°C , 23°C seront retenus pour les calculs. Pour la force ionique, en prenant en compte toutes les espèces annoncées sur l'étiquette, le calcul donne une force ionique de $4,81 \cdot 10^{-3}\text{M}$. pK_{CR} peut alors être calculé par les lois en température et force ionique définies dans la section 3.2.2.1.1.

Il est égal à 8,267 avec (3.2) {Yuan:2008bj} et à 8,271 avec (3.5) {Lopez:2002vb}. On utilisera le premier pour les calculs de pH. La Figure 4.49 décrit les variations de pH au cours de temps. Seul pH_2 est présenté, les autres déclinaisons conduisant à des valeurs ne différant que de 0,002 unités pH au maximum (Annexe 24).

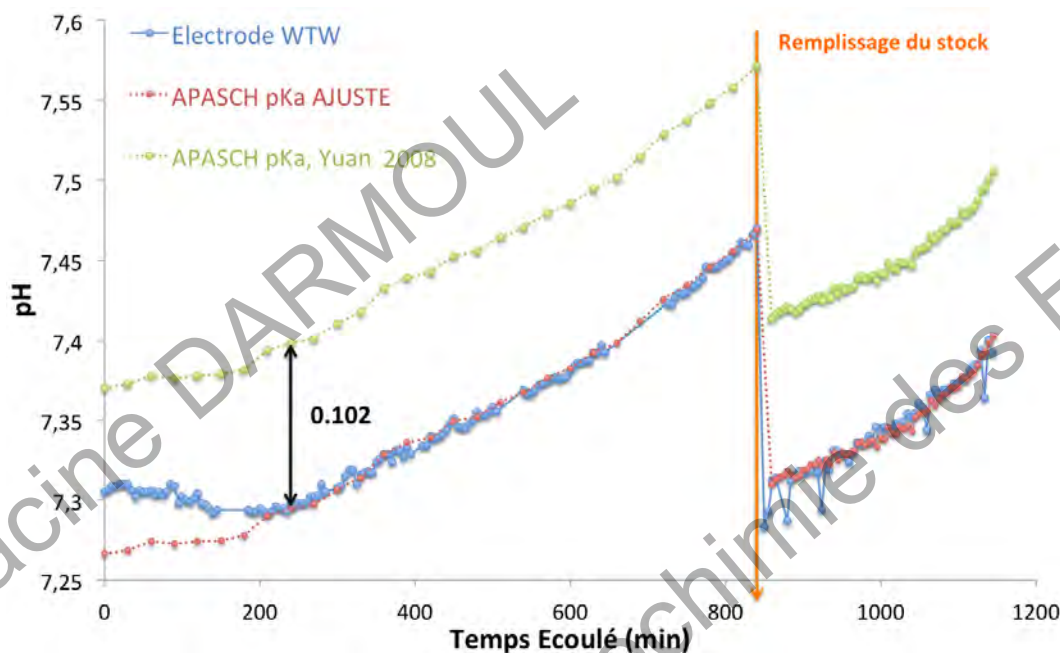


Figure 4.49 Chronique des pH mesurés (pH_2 , $pK_{CR}=8,267$) avec APACH et une électrode dans Evian* pendant 24 heures

Les valeurs de pH potentiométriques et spectrophotométriques montrent une allure très semblable. Étant la somme de deux logarithmes, les écarts sur les pK_{CR} se répercutent directement sur le pH, le faisant varier du même écart. pK_{CR} peut être ajusté pour que les courbes coïncident : c'est le cas lorsque $pK_{CR} = 8,165$. En superposant les valeurs potentiométriques et spectrophotométriques par ce biais, on voit clairement que l'électrode met plus de trois heures à se stabiliser et venir à la hauteur des mesures spectrophotométriques. La mesure du pH étant opérationnelle, reste un travail annexe de raffinement sur les lois de variations de pK_{CR} en température et force ionique afin d'améliorer au maximum la justesse de la mesure.

Le pH de l'eau augmente durant l'expérience, signe de dégazage de CO_2 ; en effet, en prenant un pH de 7,4 et une alcalinité de $2950 \mu M$ (voir résultat Alc), la pCO_2 calculée est de $7000 \mu atm$, sept fois plus que dans l'atmosphère du laboratoire (en considère la concentration en CO_2 atmosphérique à $390 \mu atm$ et une concentration trois fois plus importante dans une pièce fermée). La coupure située vers 850 minutes correspond au ré-remplissage de la cuve avec de l'Evian* au matin. Etant présent au laboratoire pour contrôler le niveau de la cuve, la fréquence de mesure (pH et Alc) est augmentée à 5 min^{-1} . L'eau « fraîche » contient plus de

CO₂ que l'eau ayant dégazé toute la nuit. Le pH mesuré après le remplissage est donc plus bas et le dégazage reprend.

Pour finir sur le pH et afin de juger de la qualité des mesures, les données sont disposées dans le diagramme de corrélation obtenu lors de la calibration (Figure 4.34). Malgré que les données de références (calibration) aient été faites pour la mission MAC-2, celles réalisées lors de cette expérience en sont très proches et ce pour les quatre coups de pompe (Figure 4.50) signe d'un bon fonctionnement du système.

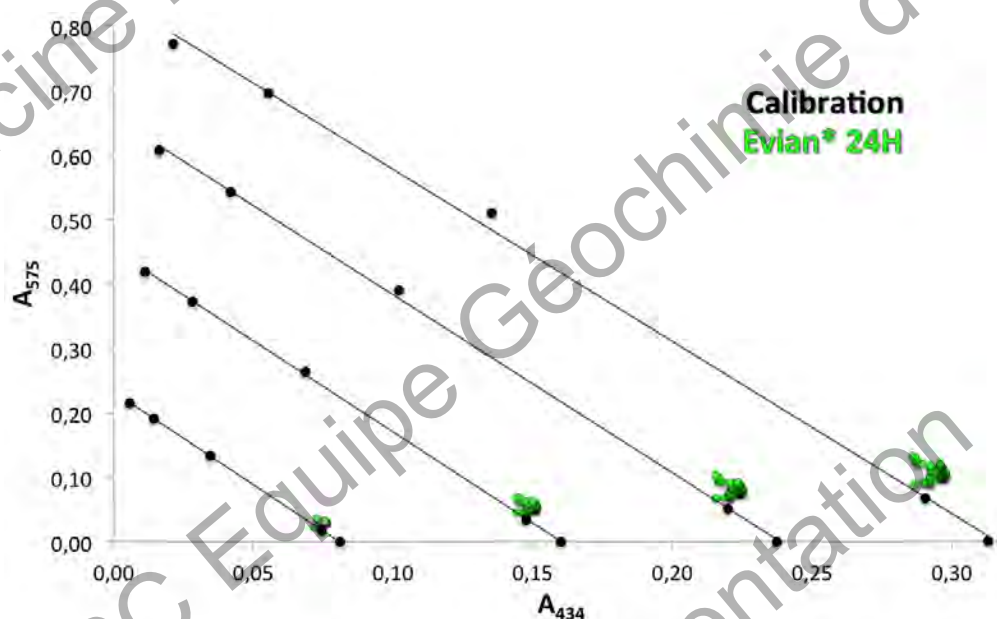


Figure 4.50 Evian* 24 H – Comparaison des absorbances obtenues avec les données de calibration

Le volume délivré est un peu plus grand que celui injecté lors de la calibration. On note toujours une dispersion des mesures plus importante avec l'augmentation des absorbances mesurées. Les pompes pH fonctionnent donc parfaitement, en terme de justesse et de répétabilité (précision). Quoi qu'il en soit, étant donné que ce sont les rapports d'absorbances qui sont utilisés, les modifications de volumes ajoutés n'altèrent en rien la mesure.

4.8.3.2 Alcalinité

Dans un souci de clarté et de précision, l'ensemble des résultats sont présentés dans la Figure 4.51 et non décrits dans un paragraphe.

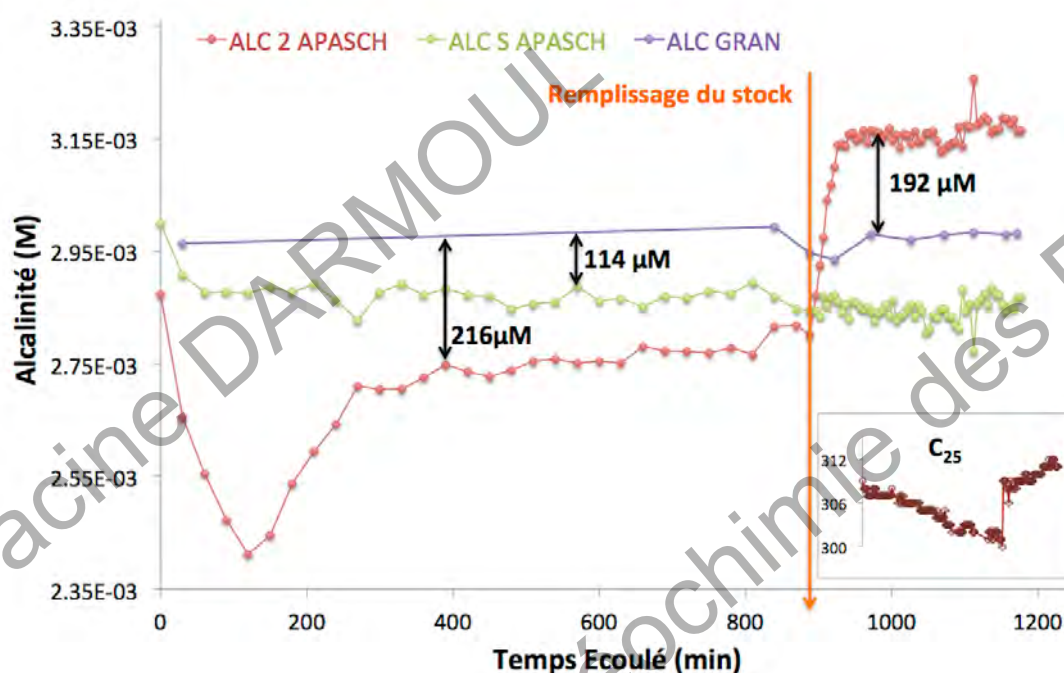


Figure 4.51 Chronique des Alc mesurées avec APASCH et la méthode de Gran dans Evian* pendant 24 heures

L'expérience a bien fonctionné, tout du moins sur le plan mécanique. Les résultats sont un peu perturbants car montrant quelques aspects contradictoires. D'après la méthode de Gran, l'alcalinité est très constante ($2971 \pm 17 \mu\text{M}$, $n=10$); l'alcalinité spectrophotométrique donne des résultats bien différents. Alc₂ montre une forte chute en début de cycle dont la cause reste inconnue. Lors du remplissage, l'alcalinité augmente d'environ $400 \mu\text{M}$ et reste stable ensuite. L'alcalinité calculée avec Alc₅ est en accord avec la méthode de Gran, l'alcalinité étant très stable et supérieure d'une centaine μM . Alc₅ a été conçue, on le rappelle pour corriger la mesure suite à une « défaillance » optique ou électronique du système, influant sur la mesure. De ce fait, les différences entre Alc₂ et Alc₅ ne viendraient pas d'une modification de l'alcalinité de l'échantillon (pourtant Gran dit le contraire) mais d'une réaction « opto-électronique » d'APASCH au remplissage, ce qui paraît complètement aberrant. Aussi, la conductivité spécifique à 25°C (notée C₂₅), reportée dans la Figure 4.51, montre bien une modification de l'échantillon mais aucune conclusions quantitatives ne peuvent être tirées.

Les données d'absorbances obtenues sont comparées aux données de calibration (Figure 4.48) et sont présentées dans la Figure 4.52. Les résultats sont proches de ceux obtenus lors de

la calibration, signe d'un bon fonctionnement général de l'ensemble du système; cependant une dérive nette du signal est observée au cours du temps (augmentation des deux absorbances).

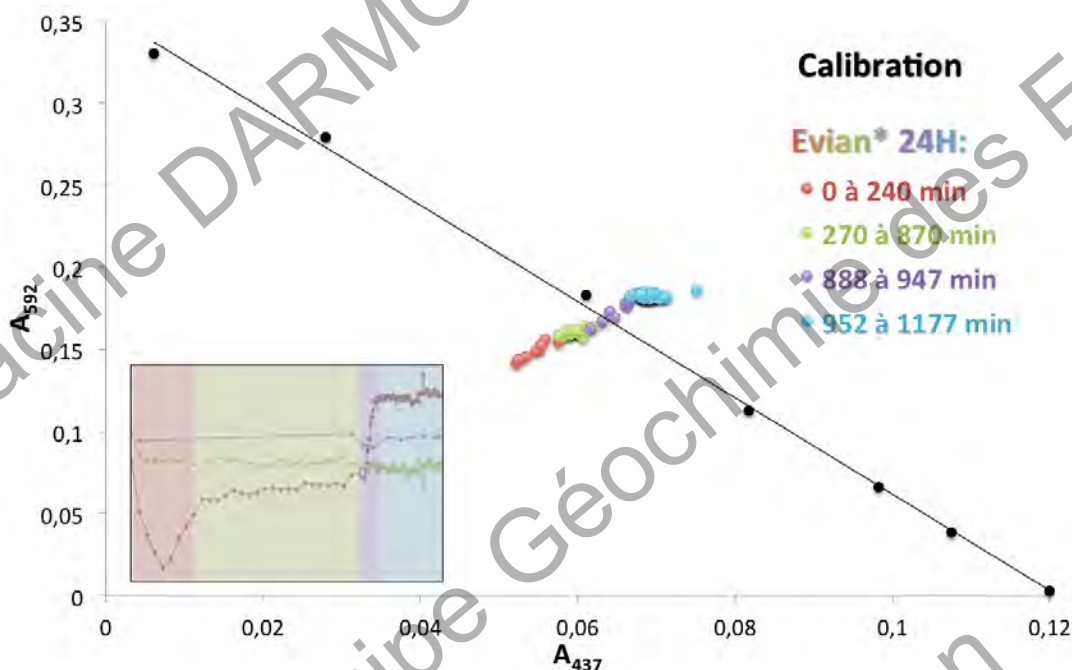


Figure 4.52 Alcalinité Evian* 24 H – Comparaison des absorbances obtenues avec les données de calibration et découpage de la chronique en quatre zones permettant de suivre l'évolution au cours du temps

Tout se passe comme si la concentration de BPB augmente au cours du temps, les points étant quasiment alignés sur une droite passant par l'origine du repère, ce qui reste d'ailleurs incompréhensible (concentration de l'indicateur au cours du temps). Aussi, et cela juste pour donner un ordre d'idée, si la CWA n'était composée que de BPB, la différence entre le premier et le dernier point, correspondrait à une augmentation de 10,9 μL du volume ajouté par la micropompe³⁴.

Les discussions et investigations sur cette dérive se poursuivront par la suite car les résultats de MAC-3 ont montré des résultats similaires.

³⁴ Cette valeur a été obtenue par calcul de $A_{592(B)}$. On verra par la suite (section 4.10.3.2) que les micropompes ne sont pas en cause dans cette dérive. En effet, une augmentation de volume injecté entraîne en général une forte augmentation de A_{435} et une légère baisse de A_{592} .

4.9 MAC-3, LE SECOND DEPLOIEMENT : UN PROTYPE OPERATIONNEL MAIS UNE MESURE QUI DERIVE

Ce troisième déploiement à Aiguebelette a permis d'acquérir 83 valeurs spectrophotométriques du couple pH-Alc (13,5 heures, fréquence 10 min). Ces mesures sont bien sûr comparées aux méthodes potentiométriques classiques. Ces 13,5 heures correspondent au temps écoulé jusqu'au premier relevé de données. Lors du second retour sur site pour le second relevé des données (une quinzaine d'heures plus tard), APASCH fonctionnait toujours mais les données ne furent pas enregistrées sur la carte mémoire du DL. Ce dysfonctionnement, qui ne s'est jamais reproduit, n'a jamais trouvé explication.

Comme à l'accoutumée, quelques tests préliminaires sont menés sur Evian* directement, l'analyse d'une gamme de calibration aussi restreinte soit elle, reste fastidieux. Le pH fonctionne parfaitement montrant des résultats identiques aux mesures de laboratoire.

Pour l'alcalinité, un triplicat d'Evian* est réalisé sur APASCH et une titration de Gran est faite en parallèle (2968 μM). Alc₂ est calculée égale à $2964 \pm 1 \mu\text{M}$, excellent résultat. Les alcalinités calculées par Alc_s sont un peu plus hautes et un peu plus dispersées : $3046 \pm 5 \mu\text{M}$. N'ayant pas pu calculer l'incertitude de la mesure lors de la calibration (une seule mesure sur chaque solution), on voit ici les précisions que l'on peut atteindre, au prix de nombreux efforts il est vrai, notamment sur la préparation d'une CWA parfaitement homogène. Cela ne représente que des résultats préliminaires, la mesure n'ayant été répétée que trois fois, nombre de répétitions insuffisant à une étude statistique robuste. Durant le déploiement, la température a varié de 23,8°C à 23,2°C, la moyenne sera conservée pour les calculs. Pour la force ionique, elle est fixée à $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (données MAC-1).

4.9.1 pH

pK_{CR} peut être calculé par les lois en température et force ionique définies dans la section 3.2.2.1.1 . Il est calculé égal à 8,261 avec (3.2) {Yuan:2008bj} et à 8,265 avec (3.5) {Lopez:2002vb}. Le pH spectrophotométrique (pH_2) calculé avec une valeur de pK_{CR} ajusté (8,045) permettant de comparer aux valeurs potentiométriques est donné en Figure 4.53. Les autres déclinaisons (pH_i) conduisent à des valeurs plus basses de 0,002 unités pH pour pH_{3b} et de 0,001 unités pH pour pH_1 et pH_s .

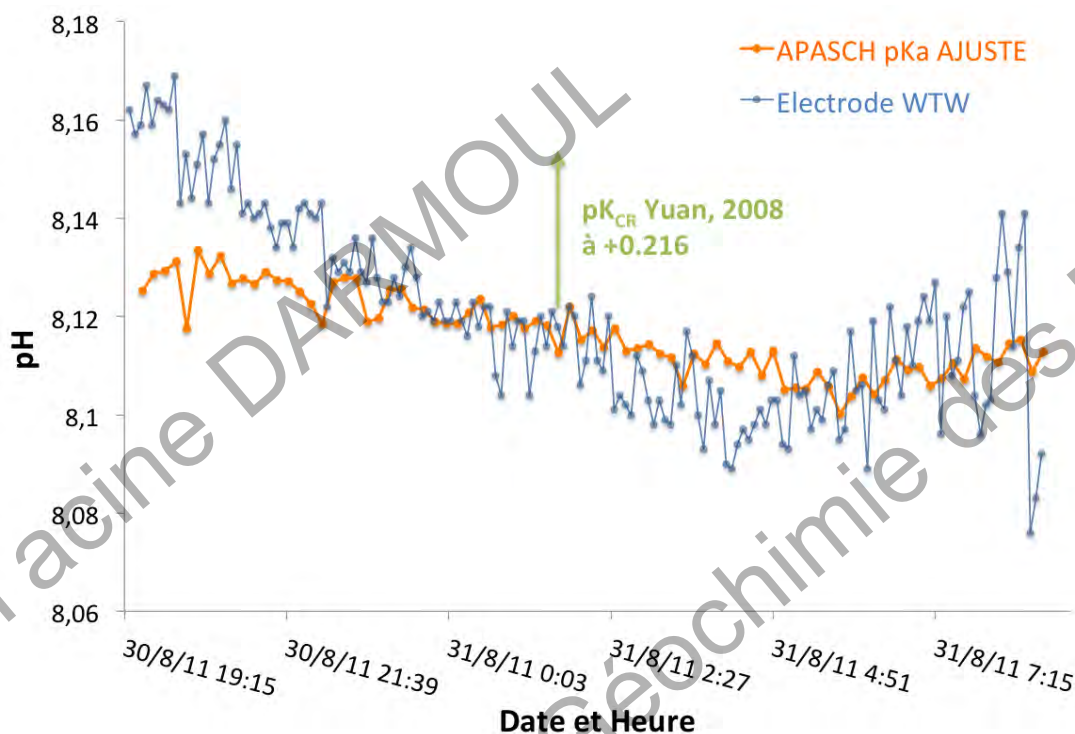


Figure 4.53 MAC-3 : Chronique des pH mesurés (pH_2 , $\text{pK}_{\text{CR}}=8,045$) avec APASCH et une électrode

Les données acquises à l'électrode sont beaucoup plus bruitées que celles obtenues avec APASCH, surtout en fin d'expérience. Aussi, en début d'acquisition (3 premières heures), les deux mesures ne sont pas en accord, sans doute dû, encore une fois, à la difficile stabilisation de l'électrode dans l'eau du lac ($I \sim 0,005 \text{ M}$). Les deux systèmes ont fonctionné toute la nuit enregistrant une acidification de l'eau dès la tombée de la nuit (le CO_2 de la respiration n'est plus recyclé par la photosynthèse et s'accumule dans l'eau) et la remontée du pH dès les premiers rayons de soleil. Le signal potentiométrique mesuré est nettement plus creusé que son homologue spectrophotométrique. L'électrode, de par son inertie et ses difficultés de stabilisation aurait-elle été « entraînée » dans la chute des pH mesurés, creusant un peu plus le tracé que APASCH ? La question est légitime, la réponse qui consisterait à dire qu'APASCH est plus proche du « pH vrai » de l'eau du lac d'Aiguebelette est par contre impossible à justifier.

Les données sont ensuite placées sur le diagramme de corrélation obtenu lors de la calibration. Comme pour l'expérience Evian* 24H, les résultats sont très raccords, avec toujours un tendance à un volume délivré un peu plus important (Figure 4.54). Aussi, on note une légère dérive des deux absorbances dans les mêmes proportions, signe d'une légère

augmentation de volume délivré au cours du temps (ou d'une dérive de la mesure mais j'y reviendrai). La Figure 4.54 peut être trompeuse; l'échelle de A_{435} est particulièrement dilatée par rapport à celle de A_{592} , donnant l'illusion que seule A_{435} varie.

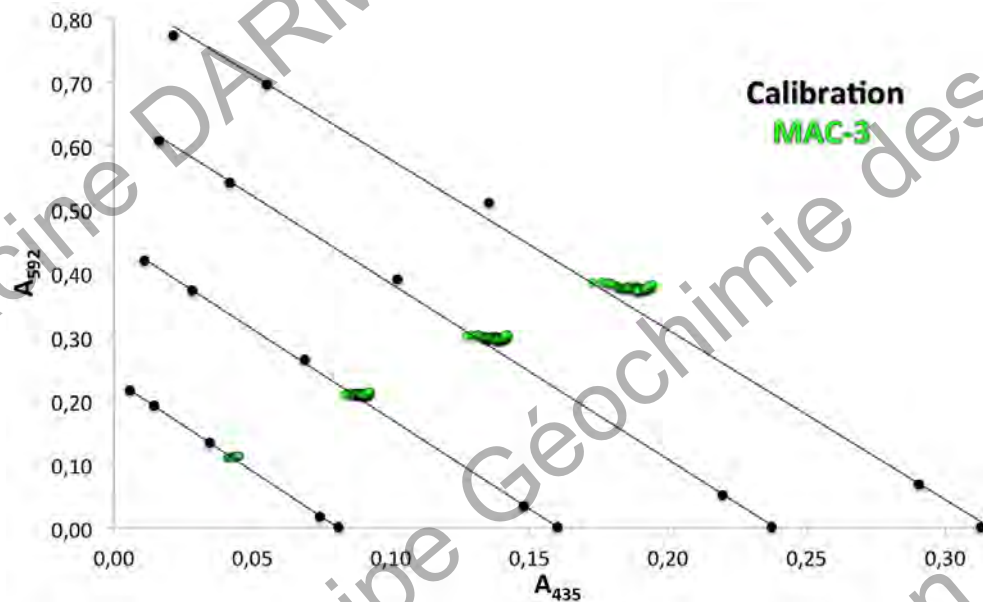
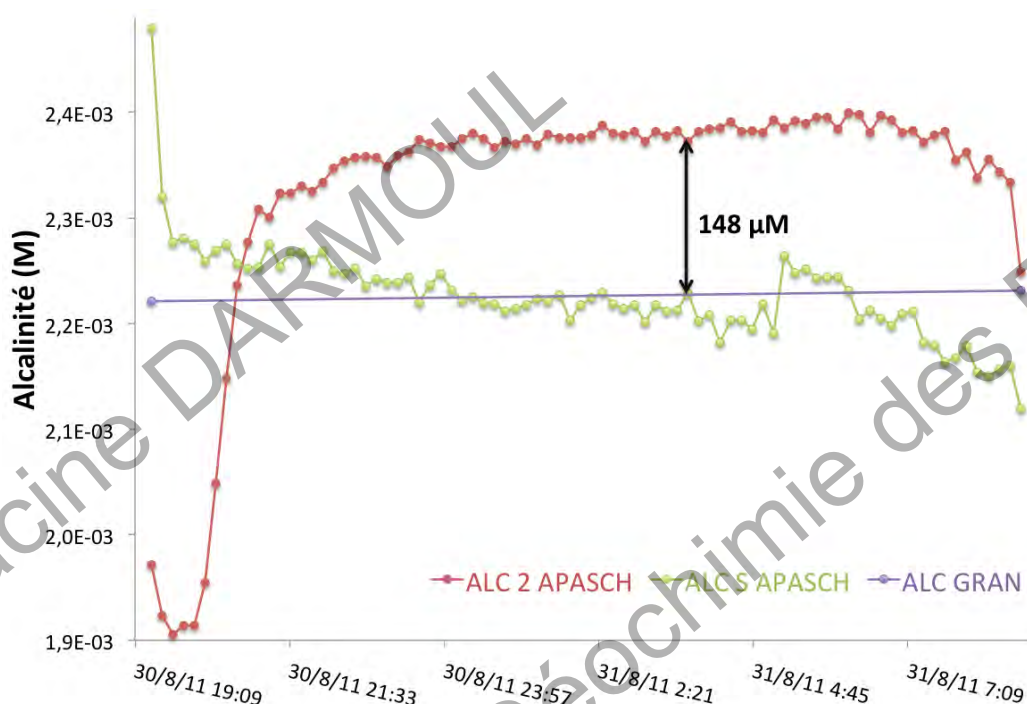


Figure 4.54 MAC-3 pH : Comparaison des données avec celles de calibration

4.9.2 Alcalinité

Comme pour l'expérience Evian* 24H, Alc_2 sur-estime l'alcalinité calculée selon la méthode de Gran alors que Alc_5 est en très bon accord avec cette dernière (Figure 4.55 et Tableau 4.27)

Figure 4.55 MAC-3 : Chronique des Alc mesurées (Al_2) avec APACH et la méthode de Gran

	Alc (Gran)	Alc_2	Alc_s
Alcalinité (μM)	2206	2348	2200
Erreur Relative / Gran (%)	-	6,5	-0,3

Tableau 4.27 MAC-3 – Comparaison des alcalinités calculées selon la méthode spectrophotométrique et la méthode potentiométrique (premières heures négligées).

En plaçant les mesures sur les données de calibration, le même phénomène de dérive des absorbances que durant l'expérience Evian* 24H est observé, avec de fortes variations en début d'expérience et un tassement sur la fin (Figure 4.56). Pour chiffrer cette dérive, elle peut être convertie en volume injecté (en considérant une CWA sans H₂O). Elle correspond ici à une augmentation de 11 μL entre le premier et le dernier point mesuré.

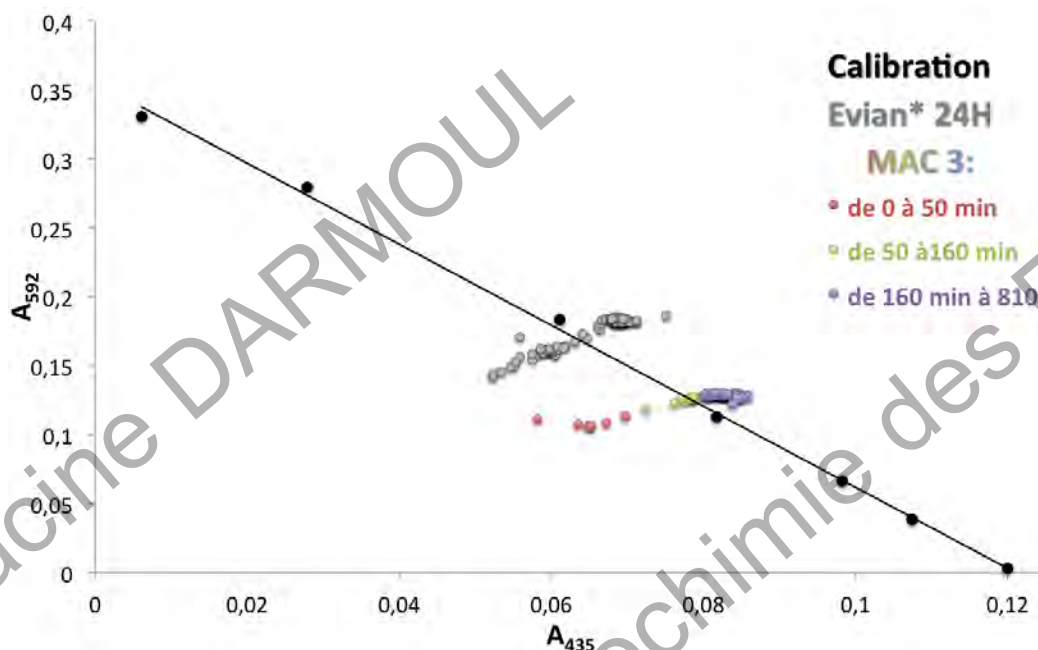


Figure 4.56 MAC-3 Alc : Comparaison des données avec celles de calibration

Tout l'intérêt de Alc_2 réside, je le rappelle, dans l'utilisation de Φ_{CWA} (2.55), grandeur caractéristique d'une CWA donnée. Elle correspond au rapport entre la concentration de HFO Fo_T et la concentration de BPB L_T , la première déterminée par une titration (et le facteur de dilution), la seconde par une mesure spectrophotométrique dans une solution très basique. Φ_{CWA} est indépendant de la dilution donc du volume délivré par la pompe, ce qui est cohérent avec l'utilisation de Alc_2 (et de Alc_1 et Alc_3). Ceci sous-entend une connaissance précise de L_T donc d'une mesure fiable. Trois causes majeures peuvent être responsables du décalage des points par rapport à la droite de calibration : la conservation du colorant (précipitation ou dégradation), une défaillance optique, une défaillance électronique. Si il y a un doute sur l'une d'entre elles, il est possible de corriger la mesure en recalculant $A_{592(B)}$ (donc L_T) avec (2.56)³⁵ et ce pour chaque point décalé par rapport à la droite de calibration. Cela est cohérent avec le mode de calcul de Alc_3 mais plus aucune information sur Fo_T n'est disponible obligeant donc à considérer le volume injecté comme fiable. Finalement, dans le cas de Alc_3 , on revient à des rapports d'absorbances. Les résultats d'Evian* 24H et de MAC-3 semblent en accord avec cette dernière hypothèse (défaillance opto-électronique), Alc_3 étant plus juste que Alc_2 par

³⁵ L'équation reportée est l'expression rigoureuse de L_T ne considérant pas e_1 négligeable. Utilisant ici Alc_2 , c'est la version « simplifiée » de (2.56) ne considérant pas e_1 qui sera utilisée (Tableau 2.1)

rapport à Gran (l'hypothèse de voir le colorant se concentrer paraît fort improbable). La partie suivante s'attache à identifier les causes de la dérive observée.

4.10 DERIVE DES ABSORBANCES : CAUSES ET SOLUTIONS

4.10.1 Examens Des Transmittances

Le premier réflexe fut celui de regarder les transmittances enregistrées durant les deux expériences (Figure 4.57 pour Evian* 24H et Figure 4.58 pour MAC-3). Toutes les transmittances confondues (blancs et mesures aux quatre longueurs) présentent la même allure, relativement cyclique, de période plus ou moins longue. Les transmittances baissent au fur et à mesure du temps, puis remontent d'un coup.

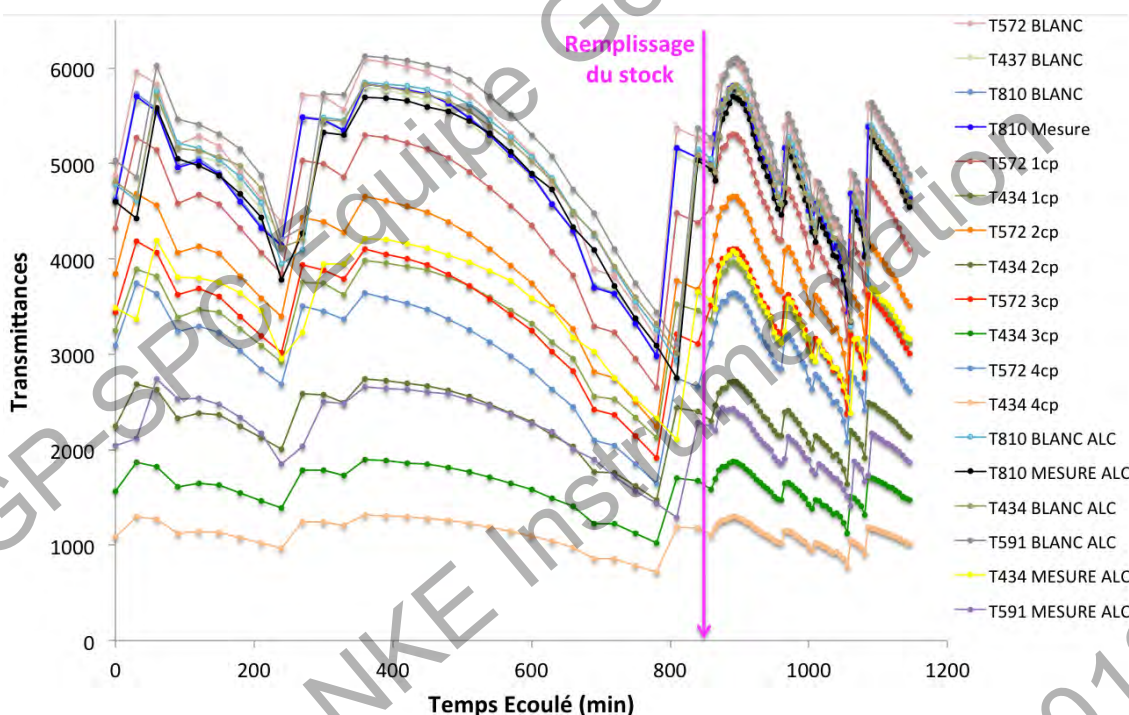


Figure 4.57 Evian* 24H – Compilation de toutes les transmittances

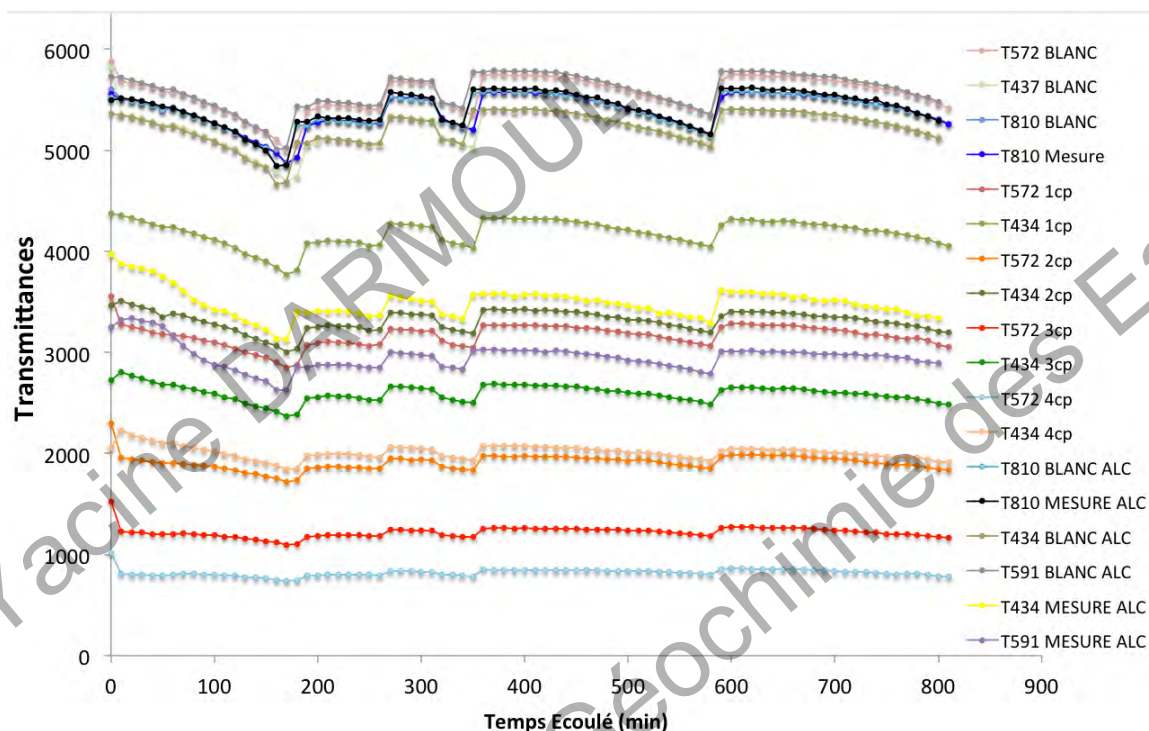


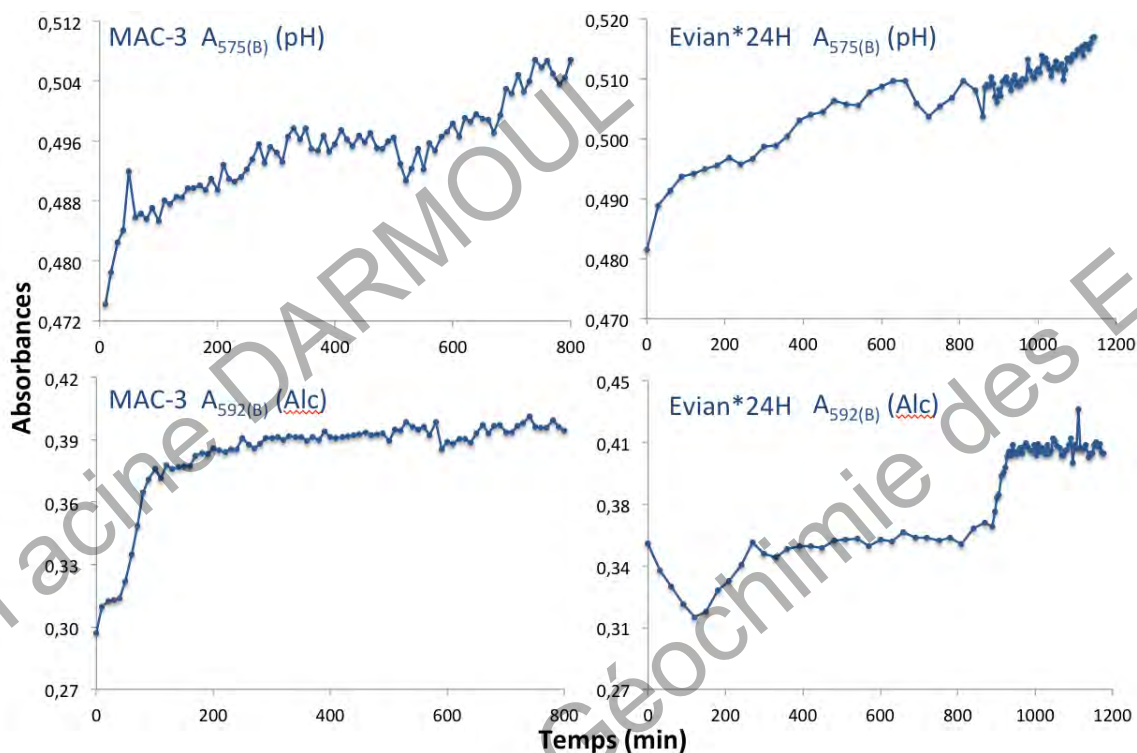
Figure 4.58 MAC-3 – Compilation de toutes les transmittances

Les baisses de transmittances sont beaucoup moins fortes pendant MAC-3 que durant Evian* 24H mais la cause reste inconnue. Dans cette expérience, les blancs diminuent jusqu'à 3000 unités (50 % de la valeur initiale), c'est presque les transmittances obtenues pour 1 coup de pompe (pH).

Ces graphiques montrent toutes les caractéristiques de la présence de bulles se formant sur les parois faisant augmenter toutes les absorbances. Les sauts correspondent à une évacuation d'une partie des bulles (quand il y en a trop sur la paroi), puis d'autres viennent se fixer et ainsi de suite. Ce n'est qu'une hypothèse car un contrôle visuel est impossible sans un démontage complet d'APASCH. Aussi, ces deux expériences n'ont pas montré autant de bulles qu'il n'y en avait eu à MAC-2 où la panne de pompe était venue amplifier le phénomène.

4.10.2 Examen De $A_{2(B)}$

$A_{572(B)}$ et $A_{592(B)}$ (pour le CR et le BPB, respectivement) sont en relation directe avec la concentration d'indicateur dans la cellule et doivent par conséquent être constantes à moins de dysfonctionnements (pompe, optique, électronique). Comme le montre la Figure 4.59, ce n'est pas du tout le cas.

Figure 4.59 Évolutions de $A_{575(B)}$ (2cp) et $A_{592(B)}$ durant Evian* 24H

4.10.3 Les Pompes Definitivement Hors De Causes

4.10.3.1 pH

Comme on l'a vu, $A_{572(B)}$ montre une dérive. Le fait que la mesure du pH comporte plusieurs coups de pompe successifs est exploité afin d'analyser le fonctionnement du système d'injection. En effet, il est possible d'accéder pour chaque mesure à $A_{572(B)}$ en utilisant (2.56) (adaptée au CR). En comparant le rapport de ces grandeurs aux coups de pompe i et j ($A_{572(B)}(i\ cp) / A_{572(B)}(j\ cp)$) à la valeur théorique de ce rapport (rapport des concentrations théoriques pour les coups de pompe i et j), il est possible d'évaluer la répétabilité des pompes à court-terme et peut être détecter quelque chose. Les données d'Evian* 24H et MAC-3 ont été analysées selon cette procédure et c'est la différence entre le rapport théorique et celui mesuré qui est tracée (Figure 4.60, Tableau 4.28). Les résultats et conclusions étant assez similaires, seules les données de MAC-3 sont présentées (Evian* 24H en Annexe 25).

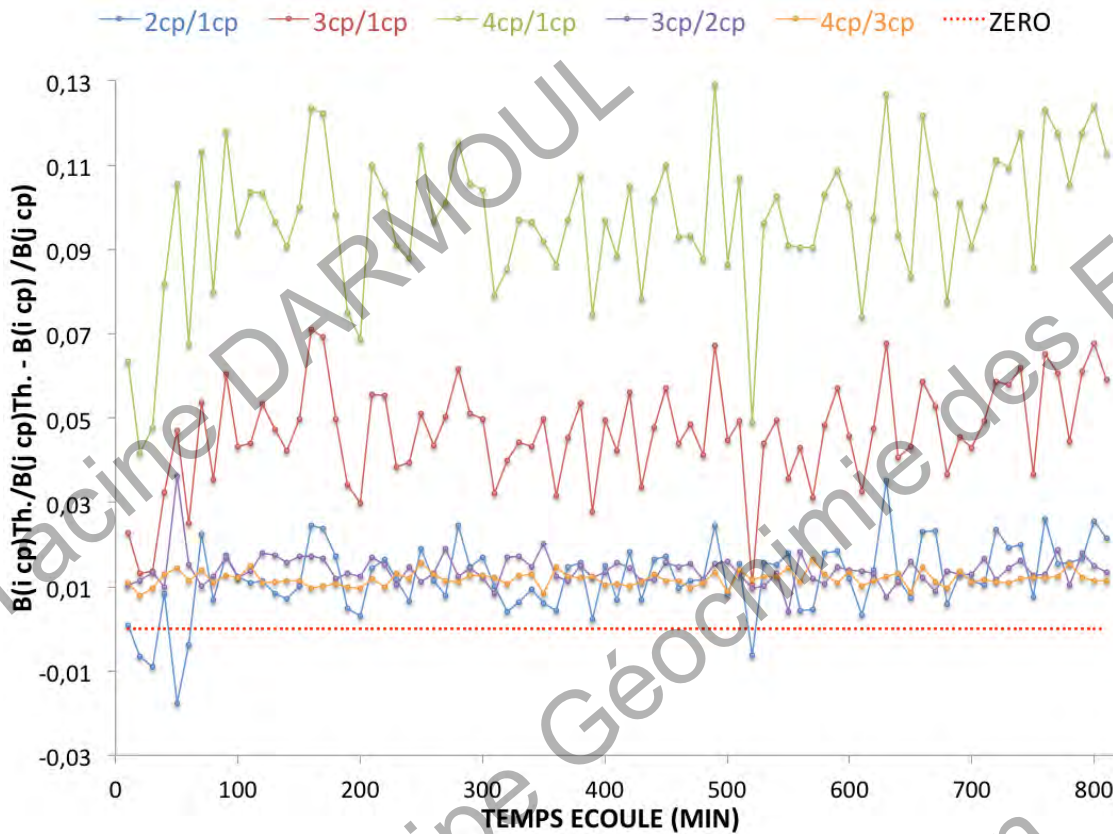


Figure 4.60 Comparaison de $A_{572(B)}(i \text{ cp}) / A_{572(B)}(j \text{ cp})$ à sa valeur théorique (différence) avec les données de MAC-3

	2cp/1cp	3cp/1cp	4cp/1cp	3cp/2cp	4cp/3cp
Rapport théorique	1.991	2.983	3.974	1.498	1.332
Rapport calculé	1.979	2.937	3.877	1.484	1.320
Différence Moyenne	0.012	0.046	0.097	0.014	0.012
	(0.009)	(0.012)	(0.017)	(0.004)	(0.002)
Erreur relative à la valeur théorique (%)	0.61	1.55	2.44	0.93	0.89

Tableau 4.28 Comparaison des $A_{572(B)}(i \text{ cp}) / A_{572(B)}(j \text{ cp})$ (rapport calculé) à leur valeur théorique avec les données de MAC-3

Les courbes les plus fluctuantes sont celles 3cp/1cp et 4cp/1cp, mais les fluctuations restent relativement faibles comme le montre les écarts-type calculés (valeur entre parenthèses). C'est le premier coup de pompe qui apparaît comme « le plus mauvais » par rapport aux trois autres mais on le rappelle encore une fois, pour la mesure du pH, des fluctuations dans les volumes injectés ne posent pas de problèmes.

4.10.3.2 Alc

Contrairement au pH, ce problème de dérive des absorbances est, comme on l'a vu, beaucoup plus problématique pour la mesure de l'alcalinité. Pour définitivement écarter la micropompe des investigations, l'expérience suivante est menée sur le spectrophotomètre du laboratoire. Elle consiste à observer l'influence d'une augmentation graduelle du volume de CWA injecté dans un même échantillon. Six solutions d'alcalinité croissante sont préparées à partir d'une solution de HCO_3^- , 0,5 M (1 à 3,5 mM, pas 0,5 mM). Leur alcalinité n'est pas titrée par Gran, le but étant ici d'observer l'évolution des absorbances suite à l'ajout de CWA.

Sur chacune de ces solutions, sept aliquots (20mL) sont prélevés auxquels une quantité croissante de CWA est ajoutée. L'ajout nominal est de 700 μL . Les volumes ajoutés et le pourcentage d'augmentation par rapport à la valeur nominale sont regroupés dans le Tableau 4.29. L'expérience est faite avec la même CWA que dans MAC-3.

Volume Injecté (μL)	700	735	770	805	840	875	905
Augmentation (%)	-	5	10	15	20	25	30
Facteur Dil. CWA	29,57	28,21	26,97	25,84	24,81	23,86	23,10
Fact. Dil. Ech.	1,035	1,037	1,039	1,040	1,042	1,044	1,045
L_T (BPB) (μM)	6,8	7,1	7,4	7,7	8,1	8,4	8,7
Fo_T (μM)	3980	4172	4363	4554	4744	4933	5095

Tableau 4.29 Influence du volume ajouté de CWA - Données

Les absorbances mesurées de ces solutions sont comparées à une « modélisation » qui, à partir de l'alcalinité théorique des échantillons, calcule les valeurs de A_{437} et A_{591} attendues (Annexe 26). Les résultats expérimentaux et de modélisation sont présentés dans la Figure 4.61

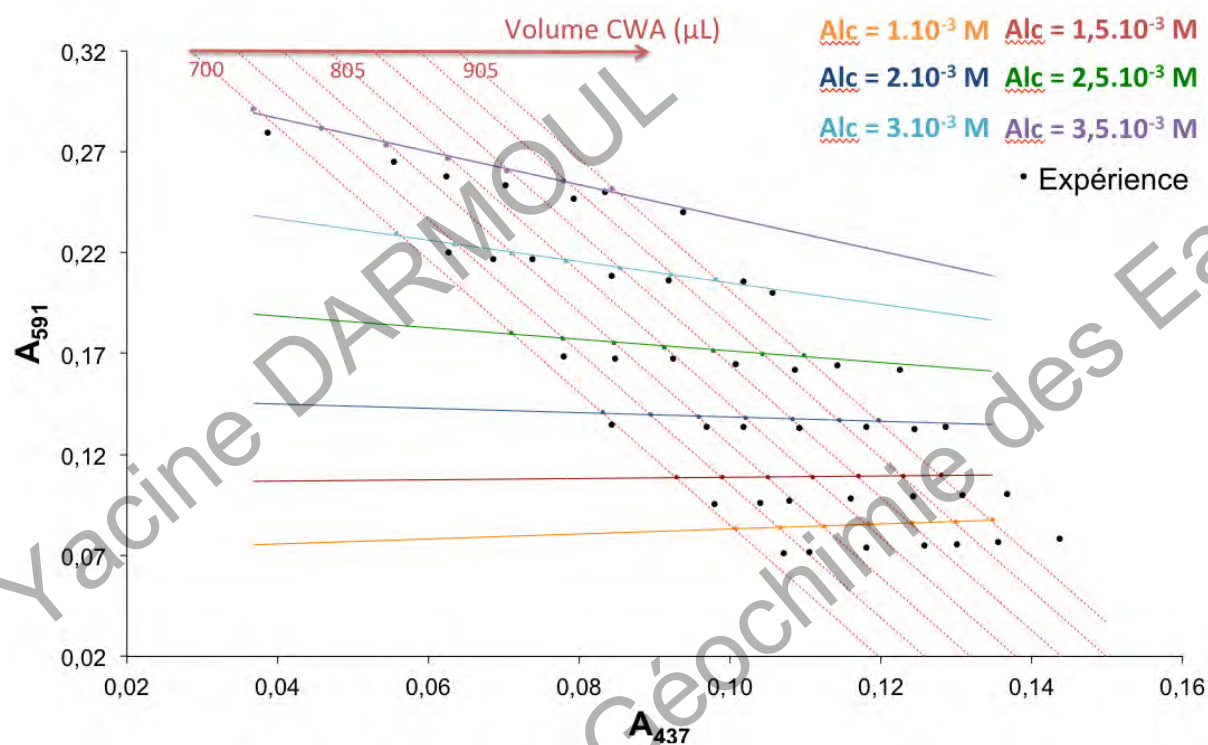


Figure 4.61 Ajouts croissants de CWA : Comparaison des absorbances mesurées et calculées

Les résultats d'expérience et de modélisation sont en très bon accord, montrant des différences de l'ordre de quelques millièmes d'unités de DO. Les légers décalages verticaux auraient sans doute été encore minimisés par une titration précise des échantillons utilisés. Les décalages « horizontaux » proviennent plutôt d'une différence de volume ajouté, la théorie sous-estimant les volumes ajoutés d'une trentaine de microlitres.

Les pentes S de corrélation (le long d'un axe d'iso-concentration) montrent des valeurs très stables : $3,28 \pm 0,08$ (Annexe 26). Par contre, la « réaction » des échantillons est différente aux ajouts de CWA. Les pentes des corrélations « iso-alkalinité » diminuent avec l'augmentation de l'alkalinité de l'échantillon mesurée, donc de la part de HFO neutralisée (Tableau 4.30).

Alcalinité Théorique (μM)	1000	1500	2000	2500	3000	3500
Neutral. HFO (%)	25	38	50	63	75	88
Pente iso-Alc	0,192	0,132	-0,027	-0,147	-0,428	-0,688

Tableau 4.30 Evolution des pentes iso-alkalinité en fonction de l'alkalinité de l'échantillon donc du pourcentage de neutralisation de HFO

L'évolution n'est pas linéaire mais dans les taux de neutralisation faible (petite alcalinité), un ajout de CWA fait augmenter fortement A_{437} et légèrement A_{591} . Dépassé 50 % de neutralisation ($\text{Alc}=2\text{mM}$), un ajout de CWA fait aussi fortement augmenter A_{437} mais fait diminuer A_{591} (légèrement). Lors des expériences Evian*24H et MAC-3, les taux de neutralisation de HFo étant de l'ordre de 60 à 70 %. Les dérives observées durant ces deux expériences montrent des absorbances augmentant dans quasiment les mêmes proportions (Figure 4.56).

Il est maintenant clair que les pompes sont hors de cause dans les dérives observées, la dérive n'allant pas « dans le même sens ». Restait à dissocier les deux autres causes possibles : le système optique ou l'électronique.

4.10.4 Une Derive Causee Par Un Element Passe Jusqu'ici Inaperçu ...

Une ultime expérience, fastidieuse il est vrai, mais permettant de bien discerner les choses est menée et ressemble à celle menée dans la partie 4.6.2.3 lors des investigations sur la précipitation de NaCl dans la CWA.

APASCH est réglé en mode « Alc seule » et fonctionnera sur le DL. L'échantillon utilisé est de l'eau du robinet. La micropompe n'est pas remplie de CWA mais d'une solution de BPB seul. Au contact de l'eau (pH 7,4 environ), l'indicateur se présentera totalement sous sa forme basique ($\text{pK}_{\text{BPB}} \sim 3,8$); Cela permet du même coup de s'affranchir des variations en température et force ionique de ce dernier. En parallèle, un mélange est préparé à la main à l'extérieur du capteur (fiolle, pipettes) à partir de la même réserve de BPB. Le facteur de dilution y est bien sûr respecté afin de la rendre comparable avec celle « préparée » dans la cellule d'APASCH. Cette solution « extérieure » est d'une part analysée avec APASCH (injection à la seringue, APASCH en mode manuel) mais aussi mesurée avec le spectrophotomètre du laboratoire. La première mesure donnera une information sur « ce qu'il se passe en s'affranchissant de la micropompe ». La seconde (sur le spectrophotomètre du laboratoire) permettra de contrôler le fonctionnement opto-électronique d'APASCH. L'expérience est menée durant une soixantaine d'heures.

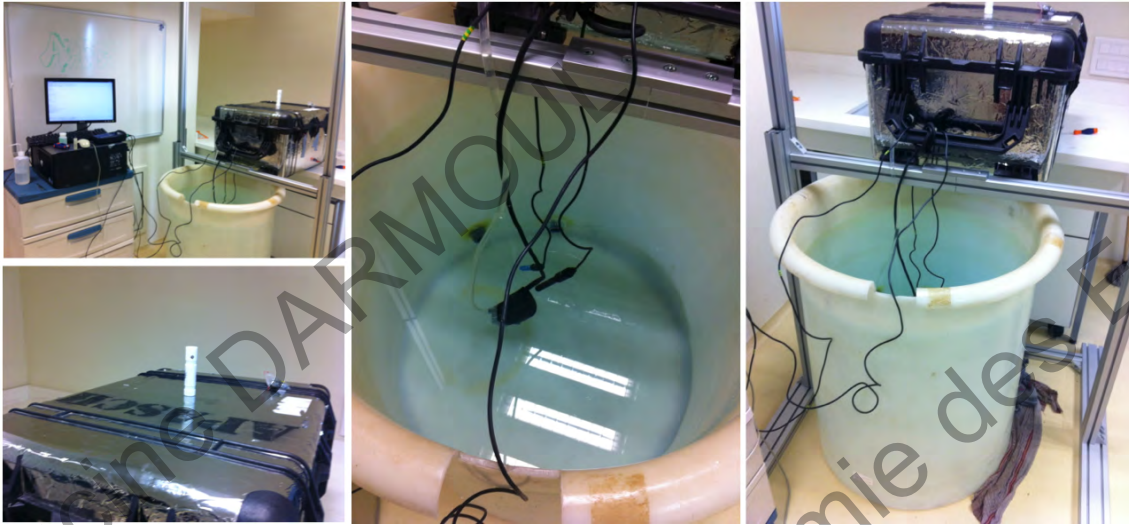


Figure 4.62 Dernière expérience sur la dérive des absorbances : Photos du montage

Est aussi ajoutée une mesure de température de l'air à l'intérieur de la PeliCase mais aussi à l'extérieur (photos). Ces mesures serviront de contrôle à la température de l'eau mesurée par APASCH. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.63.

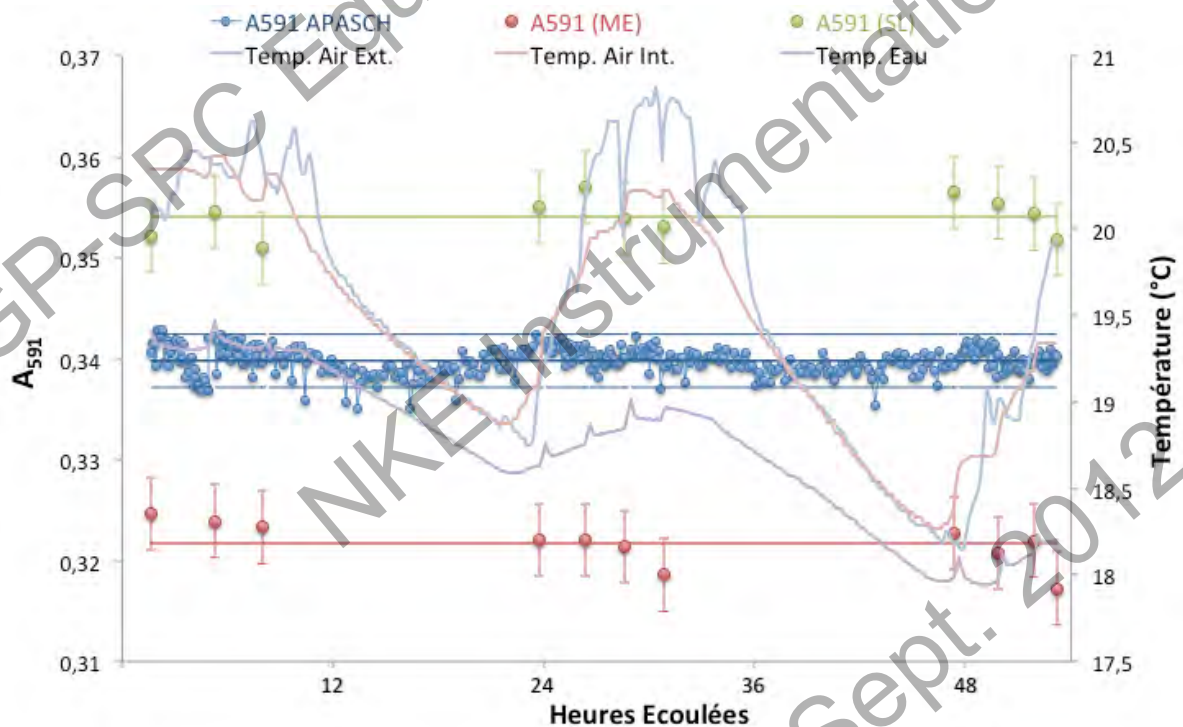


Figure 4.63 Evolutions des A_{591} obtenues avec APASCH directement ou via un Mélange Extérieur (ME) et celles obtenues sur le Spectrophotomètre du Laboratoire (SL).

A_{591} mesuré sur le spectrophotomètre du laboratoire, comme à l'accoutumée, est toujours plus haut que le signal mesuré avec APASCH. Cette différence s'explique assez facilement sachant que la bande passante des LEDs d'APASCH est beaucoup plus large (30 nm environ) que celle du spectrophotomètre du laboratoire (1 nm). Le groupe de données « mélange à l'extérieur » (ME) est en dessous du signal mesuré par APASCH car le volume des pompes a été un peu minimisé. Voyons maintenant la dispersion des données : pour les données SL et ME, les différences entre les mesures ne sont pas significatives. Les barres d'erreur tiennent compte des incertitudes dues à la verrerie utilisée lors de la dilution. Pour les données enregistrées avec APASCH, seuls une dizaine de points sur 408 sont en dehors de l'enveloppe tracée ($\pm 0,0026$; $\pm 2ET$) et le signal ne montre aucune dérive. Ces résultats se confirment en corrélant les deux absorbances qui ne varient que dans une zone extrêmement restreinte (Figure 4.64). C'est bien sûr A_{591} qui montre le plus de variations car le BPB est sous sa forme basique dans la solution mesurée mais en aucun cas une dérive.

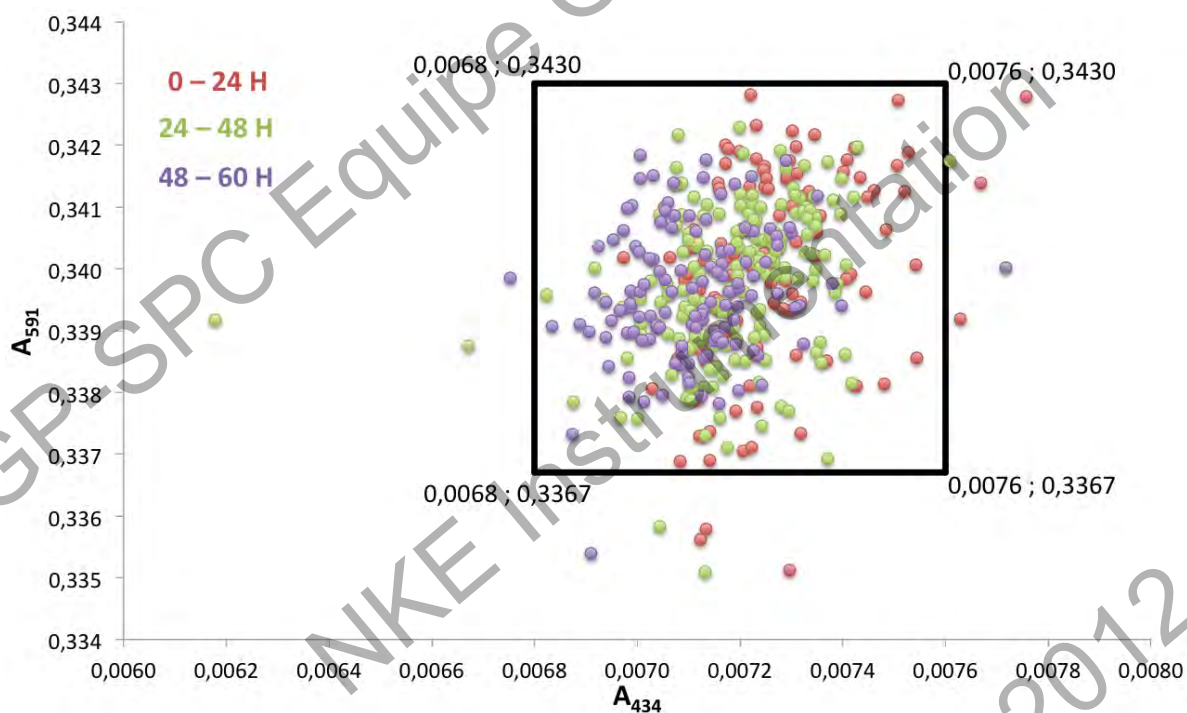


Figure 4.64 Corrélation des deux longueurs d'ondes : aucune dérive n'est observée durant le temps de l'expérience

D'après tous ces résultats, tout fonctionne parfaitement. Où étaient donc passées les dérives constatées pendant les mesures Evian* 24H et MAC-3 ?

Le montage de l'expérience, tel qu'il fut conçu (Figure 4.62), permettait de ne pas utiliser l'électrovanne (EV), l'eau étant immobile dans la cellule sans cette dernière. Malgré que la pompe à eau (entrée du circuit d'eau) soit quasiment au ras du sol et que la sortie soit à plus d'un mètre au-dessus (dans l'évier, derrière la PeliCase), l'eau reste immobile dans le circuit. La pression hydrostatique empêche l'eau de couler vers la sortie. Cette dernière aurait plutôt tendance à rebrousser chemin et à retourner dans la cellule, le clapet anti-retour de sortie ayant été enlevé (il bloquait l'injection de colorant, voir partie 4.3.5.2). Ce phénomène est grandement limité en immergeant le tuyau de sortie dans un récipient quelconque, empêchant le tuyau et la cellule de se vider suite à une entrée d'air. Aussi, le clapet anti-retour d'entrée dans la cellule contribue aussi fortement à l'immobilisation de l'eau dans la cellule durant les mesures.

Quelle fut ma surprise en découvrant l'aspect des tuyaux, après la première nuit d'expérience : plus aucune bulle ! La Figure 4.65 permet de se rendre compte de la grande différence en comparant à la photo de la Figure 4.45 (MAC-2) qui est remise ici pour plus de commodité.

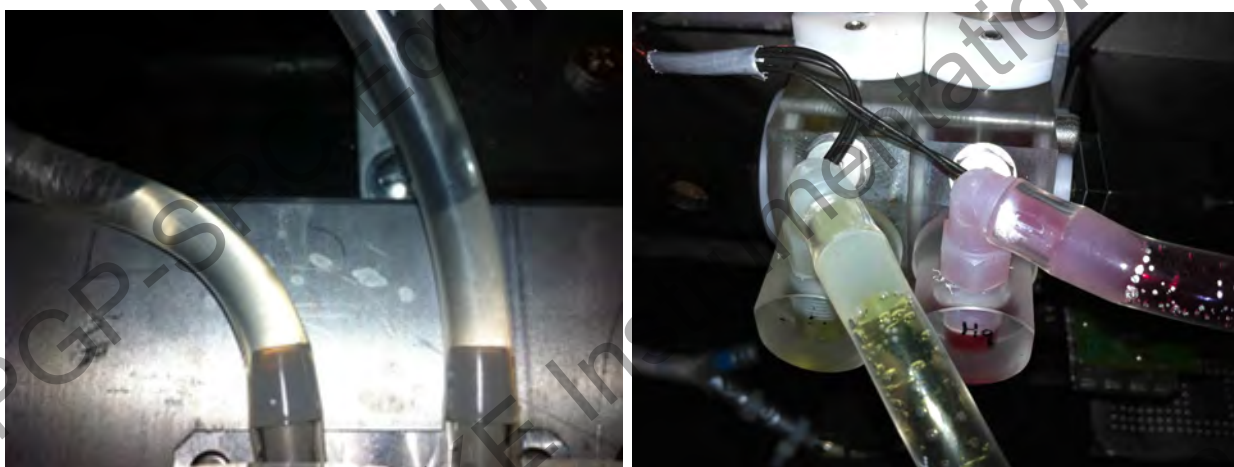


Figure 4.65 En n'utilisant pas l'EV, plus aucune bulle ne se forme dans les tuyaux. La photo de droite a été prise à la fin de MAC-2, l'EV était alors utilisée et les bulles innombrables.

A la vue de ces résultats, la dérive constatée à Evian* 24H et MAC-3 ne pourrait provenir que des bulles formées sur les parois de la cellule. Les lignes suivantes reprennent quelques éléments des expériences précédentes sous l'angle de cette hypothèse et les observations ne font, comme on va le voir, que la confirmer.

D'abord, un rapide point de fonctionnement. L'EV revient à une pince : au repos, elle est fermée et joint alors des deux parois du tube la traversant, bloquant l'eau dans le circuit; lors du rinçage, elle est alimentée et s'ouvre pour laisser circuler l'eau dans le circuit.



Figure 4.66 Électrovanne

Son fonctionnement est extrêmement dépendant de la nature du tuyau utilisé. Le circuit d'eau d'APASCH est conçu avec du Tygon (R3603); ce matériau est trop rigide pour permettre à l'EV de pincer complètement le tuyau. Le silicone, matériau beaucoup plus souple, est idéal pour cette application. Ces deux matériaux présentent une très bonne inertie chimique vis à vis des réactifs utilisés mais là où le Tygon surpasse largement le silicone c'est au niveau de la perméabilité aux gaz (le silicone est 10 fois moins perméable que le Tygon). Cette faible perméabilité du silicone à laquelle s'ajoute les incessantes contraintes (compression/dilatation) sur le tuyau de silicone imprimées par l'EV ont conduit à l'introduction d'innombrables bulles dans le circuit d'eau, et à priori dans la cellule aussi (vu les dérives).

En terme de bulles, ce fut largement MAC-2 où elles ont été les plus nombreuses, la panne de pompe amplifiant énormément le phénomène. En regardant la Figure 4.51 et en considérant l'hypothèse des bulles, il est fort probable que durant le remplissage, des « remous » ont été occasionnés, introduisant de l'air et donc des bulles le circuit et par suite dans la cellule. Le signal est d'ailleurs beaucoup plus « bruité » après ce remplissage (départ et arrivée de quelques bulles entre chaque rinçage). La Figure 4.56 montre des dérives qui sont importantes en début d'expérience puis ralentissent sur la fin et stagnent. En début d'expérience, le circuit ne contient aucune bulle. Les premiers cycles de mesure défilent, l'EV

accomplit sa sombre besogne en introduisant rapidement des bulles dans le circuit qui sont elles-mêmes introduites dans la cellule par le rinçage lors du cycle suivant. Les bulles viennent se coller sur les légères aspérités des fenêtres faisant augmenter les absorbances. Au cours des expériences les bulles s'accumulent sur les parois. Au bout d'un certain temps (quand la dérive stagne), on peut aisément imaginer qu'il n'y ait simplement « plus de place » sur les fenêtres des cellules pour que d'autres bulles viennent s'y fixer et donc continuer à faire augmenter l'absorbance mesurée.

Il est vrai que lors du montage d'APASCH dans la PeliCase, l'ajout de l'EV dans la chaîne de mesure ne fut testée que sur un plan mécanique. Il est évident que la perturbation occasionnée par cet élément était difficilement imaginable. La discussion précédente apporte des éléments allant dans le sens de cette hypothèse mais aucune preuve directe n'a été apportée. Même les résultats de la dernière expérience sont à prendre avec précaution car le BPB se présente totalement sous sa forme basique, cas très particulier.

Le dernier déploiement d'APASCH, qui clôturera d'ailleurs ce dernier chapitre, n'apportera pas d'informations supplémentaires à ce sujet mais fut l'occasion de tester APASCH dans milieu très différent du lac d'Aiguebelette, la Seine.

4.11 ULTIME DEPLOIEMENT : APASCH ET LES EAUX DE LA SEINE, UNE RENCONTRE « TURBIDE »

4.11.1 Contexte Et Description Du Site

Le site retenu pour le dernier test d'APASCH dans le milieu naturel est celui de Bougival (Yvelines). Il a été choisi de part sa proximité (par rapport à Aiguebelette) mais aussi et surtout par la présence d'un fort appui logistique sur site. En effet, dans le cadre du projet CarboSeine³⁶, le LGE (Nicolas Escoffier, doctorant) développe des stations de mesures instrumentées pour le suivi en continu de la qualité trophique de la Seine (station météo, capteurs de biomasse, température, O₂, conductivité, pH, turbidité). Une première station de

³⁶ La finalité de ce projet, qui s'inscrit dans le cadre plus vaste du PIREN-Seine, est de fournir un outil d'évaluation de la résilience et de la vulnérabilité d'un fleuve fortement anthropisé, La Seine (<http://carboseine.ipgp.fr/>).

mesure a été installée en juillet 2010 à Bougival avec le concours de l'équipe ODES du Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP).

Le site de Bougival, dont la situation est positionnée sur la Figure 4.67, est situé dans le département des Yvelines (78).

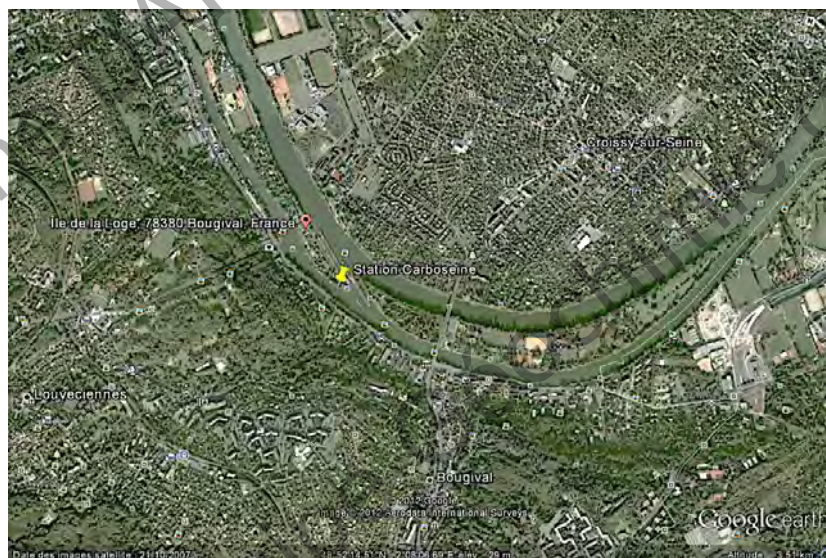


Figure 4.67 Implantation de la station de mesure CarboSeine à Bougival (jaune)

La station instrumentée est arrimée à une cabane flottante, propriété du SIAAP, située sur l'Ile de la Loge. Au niveau de ce site d'étude, la Seine est divisée en deux bras principaux. Le premier est le lieu d'implantation des écluses de Bougival, tandis que le second, sur lequel est installée la station de mesure, correspond à un bras non navigable. La profondeur du fleuve à l'aplomb du site de mouillage est de 4.3 m. Les vitesses de courant minimales enregistrées à ce point sont de l'ordre de 0.1 à 0.2 m s^{-1} . Le débit moyen enregistré sur ce bief du fleuve est de $300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Le débit maximal enregistré lors de la crue centennale a atteint les $2600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, soit un débit Q_{100} de $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ dans ce bras et une vitesse maximale associée de 2 m s^{-1} .

4.11.2 Calibrations Préliminaires

4.11.2.1 pH

La calibration pour le pH utilisée jusqu'à présent avait été réalisée avec un sel acide de CR. N'ayant plus ce sel à disposition, le choix s'est porté sur un sel basique de CR (sel de sodium).

Une nouvelle calibration est donc menée sur une solution de CR à 5.10^{-4} M fraîchement préparée avec ce sel. A la gamme habituelle (Tableau 4.14) est ajoutée une solution tampon de pH 10, dilué quatre fois pour être à la même force ionique que les autres échantillons de la gamme (0,01M). Sur chaque échantillon, cinq répétitions sont effectuées avec APASCH fonctionnant avec le DL. Dans cette expérience, seuls trois ajouts successifs sont effectués dans un cycle de mesure (au lieu de quatre).

Les résultats sont à l'image de la première calibration, excellents, mais quelques différences subsistent (Figure 4.68).

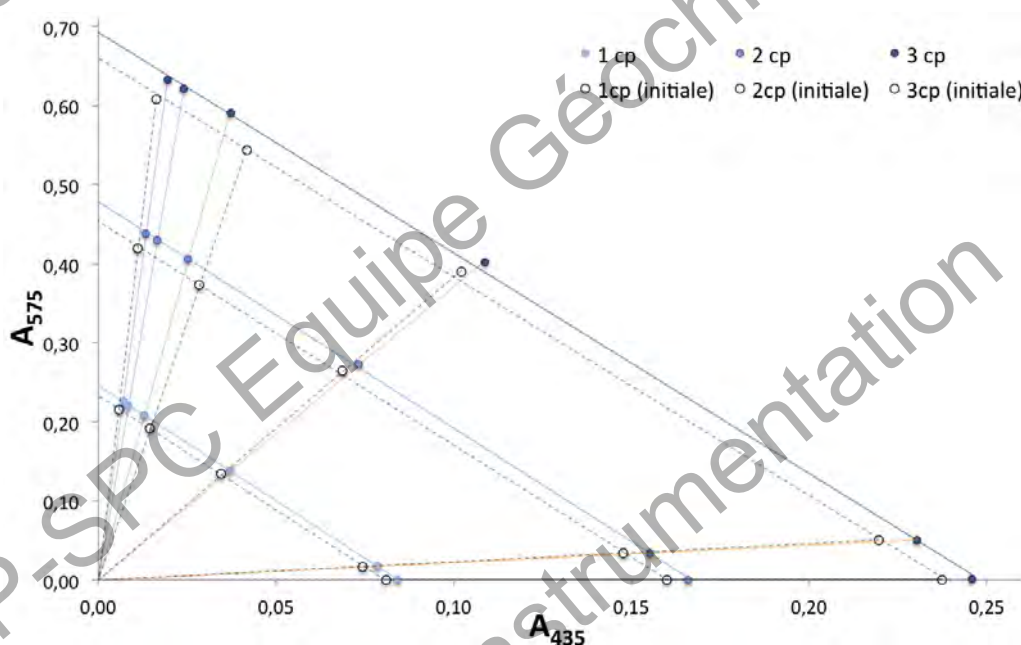


Figure 4.68 Comparaison entre la calibration du jour (sel basique) et celle effectuée avec le sel acide de CR (corrigée des légères différences de concentrations entre les deux expériences).

Les absorbances de la calibration initiale ont été corrigées de la différence de concentration de CR dans la cellule pour les différents coup de pompe et ainsi permettre la comparaison des deux jeux de données de calibration. Il semble d'après les résultats que le sel basique absorbe légèrement plus que son homologue acide aux deux longueurs d'onde de travail (ordonnée à l'origine légèrement plus importante pour une concentration théorique identique). Les ϵ_i en résultant sont légèrement modifiés à la hausse, mais la variation la plus flagrante est sur ϵ_1 , passant du simple au double entre les deux calibrations (Annexe 27), mais l'approximation qui

consiste à le négliger est encore acceptable (les différences occasionnées sont inférieurs à 0,001 unité pH). En terme de précision, pas de changement par rapport à la calibration initiale.

4.11.2.2 Alcalinité

Il est nécessaire d'adapter la concentration de HFO dans la CWA afin d'être toujours en excès vis à vis de l'alcalinité de l'échantillon. A titre exploratoire, une titration selon la méthode de Gran de deux échantillons récoltés sur le site quelques temps auparavant (Nicolas Escoffier), montre une alcalinité de 3400 μM . La CWA sera préparée de telle façon que F_{OT} dans la cellule soit de 5000 μM et être ainsi au taux de neutralisation de HFO montrant les meilleurs résultats. La CWA est bien-sûr titrée et F_{OCWA} est déterminé à $1,555 \cdot 10^{-1}$ M. Le volume de la pompe Alc a été redéterminé à 51,4 μL . Cette valeur n'a pas été obtenue par pesée (méthode employée jusque-là) mais déduite d'une mesure spectrophotométrique (méthode en Annexe 28). F_{OT} sera donc en théorie égal à 5070 μM dans la cellule (facteur de dilution 30,64).

Afin de maximiser les absorbances mesurées, j'ai voulu augmenter la concentration de BPB dans la CWA. Sachant que le phénomène de précipitation dépend de la quantité de NaCl (ici, 1 M) mais aussi de la quantité de BPB, plusieurs essais de préparation ont été effectués avec des concentrations croissantes de BPB. Sans qu'il n'y ait précipitation, il est possible de monter jusqu'à une concentration de $2,813 \cdot 10^{-4}$ M en BPB dans la CWA conduisant donc à une concentration de BPB dans la cellule (L_T) de 9,2 μM .

La gamme de calibration est, comme à l'accoutumée, composée de solutions d'hydrogénocarbonate préalablement titrées selon la méthode de Gran. Les paramètres optiques obtenus sont proches de la calibration effectuée initialement. On note aussi une pente de calibration légèrement plus forte qu'initialement (Annexe 27).

Afin d'évaluer la méthode avant le déploiement, elle est testée sur sept eaux minérales dont l'alcalinité calculée par la méthode de Gran varie de 839 à 5040 μM . Cinq répétitions sont effectuées sur chaque eau et permettront de donner les spécifications d'APASCH pour la mesure spectrophotométrique de l'alcalinité. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.31.

	Alc (Gran)	Alc ₂	Alc _s
Saint-Georges	839 (0)	883 (4)	898 (6)
Volvic	1195 (2)	1229 (3)	1257 (4)
Source des Pins	1689 (1)	1710 (6)	1727 (4)
Wattewiller	2329 (3)	2334 (2)	2337 (3)
Courmayeur	2713 (1)	2719 (2)	2742 (6)
Aquarel	3758 (0)	3760 (5)	3782 (2)
Montfras	5040 (1)	5010 (3)	5019 (2)

Tableau 4.31 Alcalinité (μM) des eaux minérales mesurées par la méthode de Gran et la méthode spectrophotométrique. Les écarts-type sont présentés entre parenthèse ($n=3$ pour Gran, $n=5$ pour Alc₂ et Alc_s)

La méthode de Gran montre des résultats légèrement moins dispersés que la méthode spectrophotométrique, vu les écarts-type calculés. Aussi, les conclusions tirées de l'article (Chapitre 3) sont confirmées ici : les différences entre la spectrophotométrie et la méthode de Gran diminuent avec l'augmentation du taux de neutralisation de HFO (donc avec l'augmentation de l'alcalinité mesurée pour une concentration de HFO donnée). Les alcalinités calculées par Alc₂ et Alc_s sont assez proches, signe d'un bon fonctionnement opto-électronique d'APASCH et notamment l'absence de bulles. Pour illustrer ces résultats, les données d'absorbances recueillies pour ces eaux minérales sont placées dans le diagramme de corrélation des deux absorbances obtenues lors de la calibration afin de pouvoir juger de la qualité de l'expérience. Les points de mesures des eaux minérales sont très bien alignés sur la droite de calibration, signe d'un volume délivré constant et d'une mesure répétable (Annexe 27).

Pour conclure, cette calibration permet de déterminer (enfin) les précisions de la méthode sur APASCH, n'ayant pas vraiment eu la possibilité auparavant de la déterminer suite à tous les problèmes rencontrés et qu'il a fallu régler avant tout. La mesure spectrophotométrique de l'alcalinité sur APASCH est précise à $\pm 3 \mu\text{M}$.

4.11.3 Déploiement

Ce dernier déploiement a permis d'acquérir 1805 mesures spectrophotométriques du couple pH-Alc (7 jours, fréquence 6 min). Ces mesures sont bien sûr comparées aux méthodes potentiométriques classiques. Le pH spectrophotométrique sera comparé à celui obtenu avec un pH mètre portable (WTW Multi 3430) et son électrode (WTW Sentix 940-3). Comme il

a été dit, la bouée instrumentée fonctionnant sur le site est équipé d'une sonde multi-paramètres MP6 (NKE Electronics) comportant entre autre une électrode de pH (Ponsel) et un capteur de température. Pour l'alcalinité, des échantillons ont été prélevés au début et à la fin du déploiement et analysés au laboratoire par la méthode de Gran. Quelques tests ont été réalisés sur site juste avant le déploiement afin de s'assurer du bon fonctionnement d'APASCH (Figure 4.69).

L'idée de ce dernier déploiement était de tester APASCH dans un milieu bien plus extrême que les eaux limpides et turquoise du lac d'Aiguebelette. La Seine, milieu fortement anthropisé présente une turbidité et une quantité de Matière En Suspension (MES) conséquente³⁷. Afin de ne pas pomper dans la cellule de gros objets présents dans l'eau (feuilles, détritiques..), un système de filtration « home made » a été réalisé et adapté au bout de la pompe à eau. Le seuil de coupure est d'environ 500 μM et on parlera plutôt de « dégrillage ». Il n'a pas été possible de filtrer plus fin (filtration typique : 0,45 μM ou 0,2 μM), la pompe n'étant pas assez puissante (pompe à balais rotatifs) pour faire passer l'eau à travers le filtre. Dans un sens et à postériori, ce ne fut pas un mal de ne pas filtrer ; cela a permis, toujours dans cette démarche d'investigation et de mise au point, d'observer « les réactions d'APASCH » à ce milieu fortement turbide.

³⁷ Valeur moyenne du 17/11 au 25/11 : $7,08 \pm 1,6$ NTU. Le jour de l'expérience, une mesure au disque de Secchi donne une profondeur de pénétration de la lumière de 1.9 m. En utilisant une relation empirique entre le coefficient d'extinction de la lumière (K en m^{-1}) et la profondeur de Secchi ($1.7/Z$), on obtient $K = 0.895 \text{ m}^{-1}$. (Nicolas Escoffier, communication personnelle)



Figure 4.69 Déploiement Bougival : Photos

Aussi, le capteur a été soumis à de fraîches températures (dernière semaine de Novembre 2011) contrairement aux fortes chaleurs estivales qu'il avait d'ailleurs parfaitement supporté sur le lac d'Aiguebelette. En plus des températures de l'eau mesurées par APASCH et la bouée, une sonde de température (S2T) est située dans la PeliCase afin de mesurer la température de l'air. Les variations nyctémérales y sont d'une vingtaine de degrés. Les évolutions des différentes températures mesurées sont présentées dans la Figure 4.70. APASCH démontre ici la précision et la sensibilité de sa mesure de la température. Les cycles jour/nuit sont clairement identifiables et parfaitement synchrones avec les données de température de l'air et d'irradiance. Les températures mesurées par la bouée et le pH-mètre portable ne donnent qu'une « valeur moyenne » de la température mesurée par APASCH.

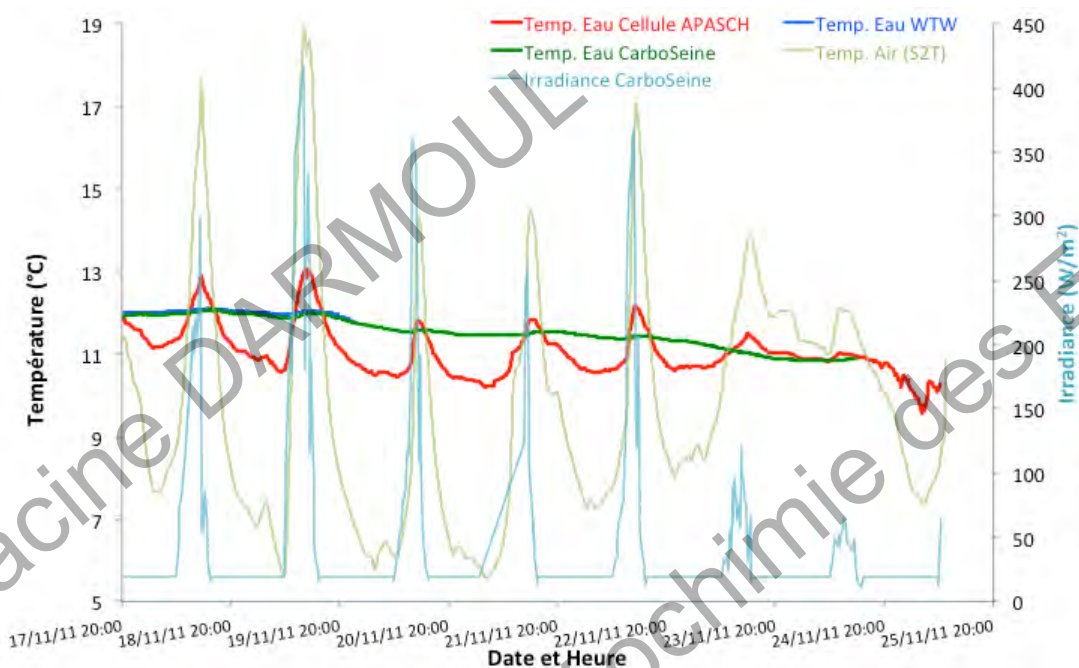


Figure 4.70 Déploiement Bougival : Évolutions des températures de l'air, de l'eau et Irradiance

Les pH mesurés sont présentés dans la Figure 4.71 (l'échelle de la figure est volontairement très dilatée, la figure « dézoommée » étant en Annexe 29). Les deux électrodes mesurent quasiment le même pH. Le pH spectrophotométrique surestime le pH potentiométrique de 0,015 unités pH en moyenne.

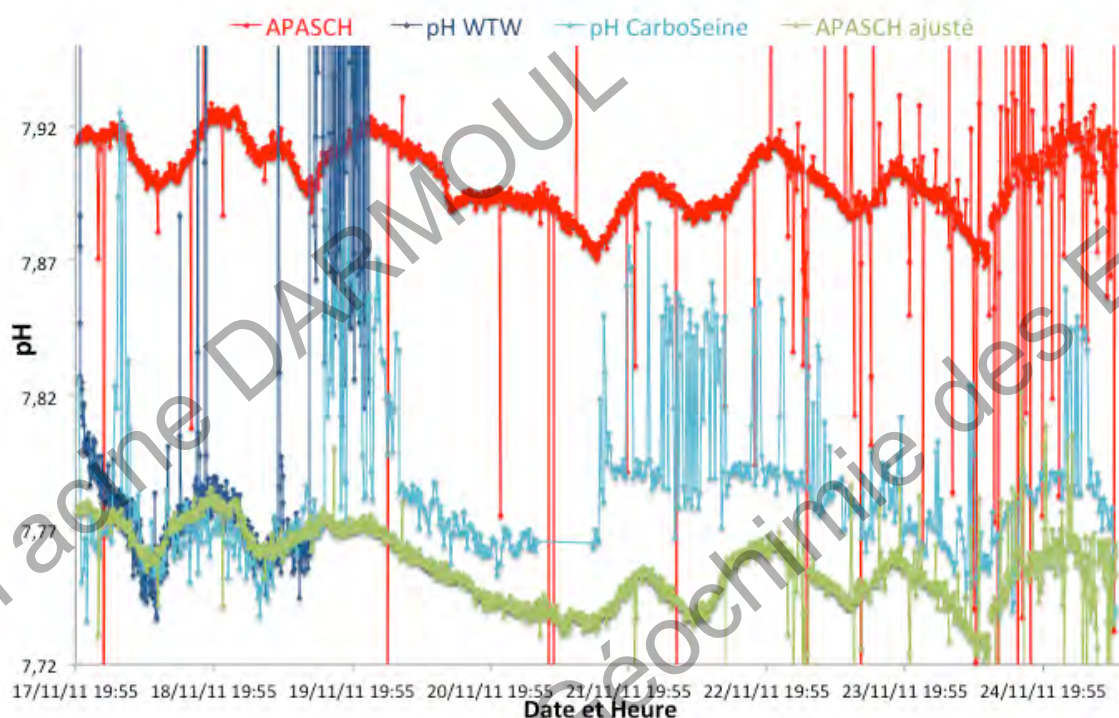


Figure 4.71 Déploiement Bougival : Chroniques pH

Il est important de le rappeler, toute la justesse du pH spectrophotométrique réside dans la connaissance exacte de pK_{ac} . Le pH-mètre portable a fonctionné jusqu'à ce qu'il soit complètement déchargé et s'arrête. Durant les quelques heures ayant précédé son arrêt (19/11 en fin de journée), la mesure devient extrêmement bruitée. On pourrait penser à la conséquence d'une batterie presque vide, mais l'électrode de la bouée montre le même phénomène, faisant pencher la balance plutôt vers un événement environnemental. La mesure de pH avec APASCH n'est absolument pas gênée par ce « phénomène ». Le pH mesuré avec APASCH est environ 20 fois plus précis que les électrodes (bandeau de 0,002 unités pH contre environ 0,01 unités). Aussi, le temps de stabilisation des électrodes (sept heures) est nettement visible en début de déploiement. Au fil des jours, la cellule et les tuyaux s'encrassent de plus en plus et ce n'est véritablement qu'après 5 jours de déploiement que la mesure est significativement altérée. La comparaison aux données de calibration montre une baisse des deux absorbances au cours du temps, due à l'augmentation progressive des valeurs de blancs (Annexe 29) mais le fait d'utiliser le rapport d'absorbance permet malgré tout une mesure relativement correcte.

Pour l'alcalinité, les résultats sont autrement moins bons, la Figure 4.72 parlant d'elle même.

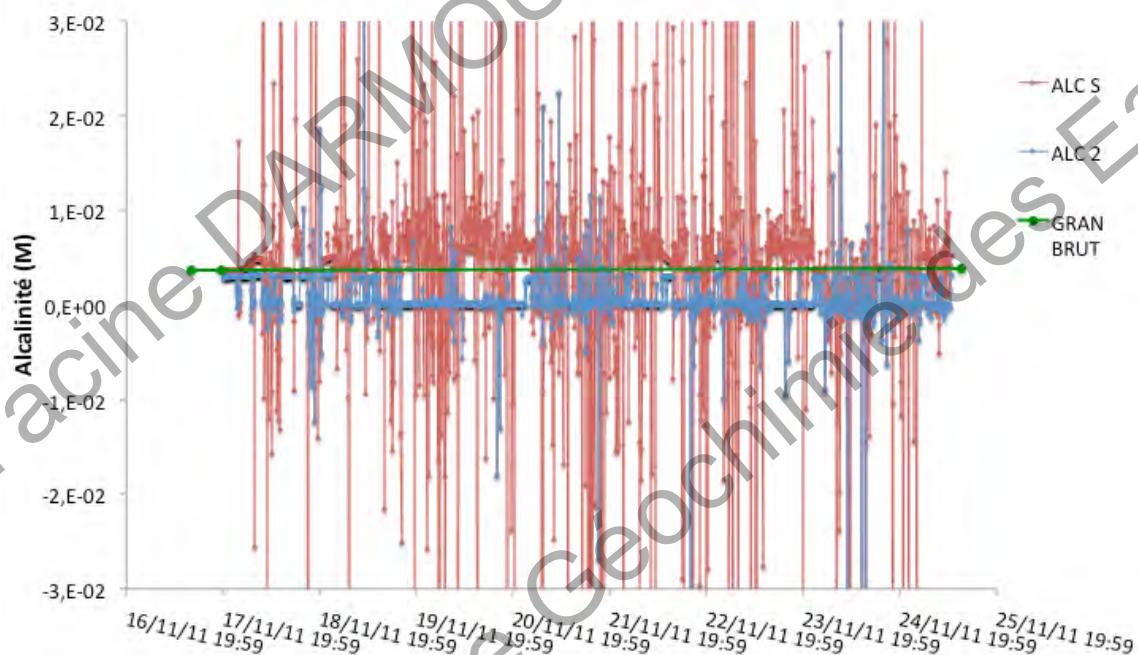


Figure 4.72 Déploiement Bougival : Chronique Alcalinité

Sur tout le déploiement, seules les trois premières heures sont exploitables (Annexe 29). Alc₂ sous estime l'alcalinité calculée par la méthode de Gran (2961 μM) d'environ 600 μM . Alc_s est, par contre, en très bon accord avec Gran sur cette très courte période (3666 μM).

Les données d'absorbances peuvent être croisées avec celles de calibration. L'allure atypique de la corrélation des deux absorbances est difficilement explicable (Figure 4.73) ; en effet plusieurs facteurs se recouvrent (turbidité, précipitation du colorant, défaillance opto-électronique) et il n'est pas possible de les discerner.

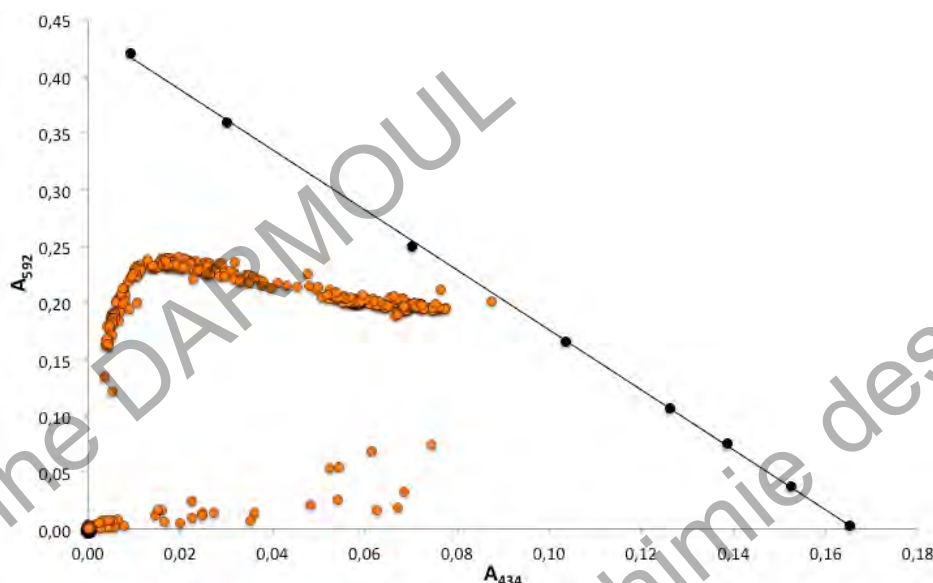


Figure 4.73 Alcalinité : Comparaison aux données de calibration

Ce qui est sûr, c'est que la mesure de l'alcalinité est particulièrement sensible à la « qualité » de l'échantillon. Cette expérience montre qu'il est absolument nécessaire, dans ce type de milieu en tout cas, de filtrer l'échantillon avant analyse car il est clair que l'encrassement de la cellule au fur et à mesure du temps fait diminuer les absorbances. A_{592} apparaissant en valeur absolue dans Alc_2 , modifie fortement l'alcalinité. Alc_s permet de corriger cela mais seulement jusqu'à un certain point seulement (dans les trois premières heures, Alc_2 , n'est pas encore trop erroné pour être corrigé).

Lors du retour sur site, la pompe à eau s'est arrêtée quasiment sous mes yeux. Le même problème d'infiltration d'eau, jusque dans le moteur de la pompe, est diagnostiqué (vibration perceptible mais pas de circulation d'eau comme lors de MAC-2).

Enfin, la dernière hypothèse provient du colorant. Ayant un peu augmenté sa concentration dans la CWA, il est fort probable que les variations en température du milieu ont finalement fait réapparaître les problèmes de précipitation et peuvent en partie expliquer l'allure de la Figure 4.73.

C'est par quelques clichés que je finirai, pris lors de la récupération d'APASCH après la semaine de mesures, montrant les conditions « extrêmes » de turbidité rencontrées, où l'on

pourra noter la couleur de l'eau dans le circuit d'eau d'APASCH et l'état du filtre (Figure 4.74) après la semaine de déploiement.

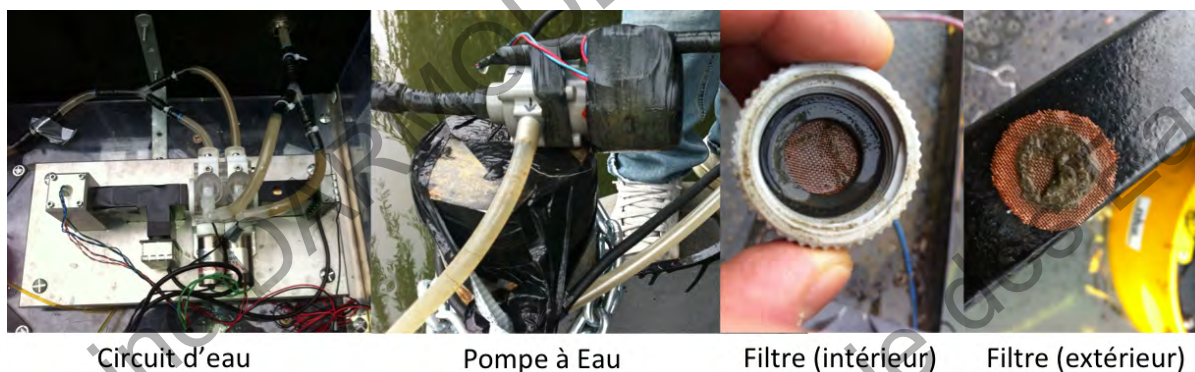


Figure 4.74 Bougival : Récupération du capteur après sept jours de mesures (fréquence 6 min)

Cette ultime mission qui vient clôturer ce manuscrit a démontré l'endurance d'APASCH qui sur un plan mécanique fonctionne parfaitement à haute fréquence (une mesure toute les 6 min pendant une semaine). Elle a aussi montré la sensibilité déjà observée de Alc_2 aux variations d'absorbances mais surtout démontre la nécessité d'utiliser un système de filtration efficace. Cette filtration sous entend une pompe plus puissante permettant à l'eau de traverser les filtres (pompe péristaltique par exemple).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le rôle joué par les eaux continentales (lacs, rivières et eaux souterraines) dans le cycle du carbone est clairement avéré et suscite un intérêt grandissant de la communauté scientifique à leur égard. Cette contribution importante au cycle global du carbone provient donc d'une forte réactivité biogéochimique ; ces milieux sont en effet le siège de nombreuses réactions consommant ou rejetant du CO_2 (échanges gazeux eau/atmosphère, photosynthèse/respiration, précipitation/dissolution de calcite). Ces réactions constituent le système carbonate qui est en général prépondérant dans les milieux aquatiques continentaux. Il est défini par quatre variables (pH, Alc, pCO_2 et CID) dont la connaissance de deux d'entre elles permet de recalculer les deux autres avec une plus ou moins bonne précision.

Développement et mise au point de la méthode

Cette étude a tout d'abord confirmé le fait que contrairement à l'approche potentiométrique, la spectrophotométrie associée à l'utilisation des indicateurs colorés, est une méthode particulièrement bien adaptée aux applications de monitoring *in-situ* et haute fréquence du pH et de l'alcalinité dans les eaux continentales. En effet, elle offre une mesure précise, fiable, rapide, relativement facile à mettre en oeuvre et de surcroît commune aux deux paramètres. Intégrée dans un système automatisé, la méthode permet de répondre de manière satisfaisante aux contraintes qu'implique une étude pertinente du système carbonate dans les eaux continentales.

La méthode spectrophotométrique de mesure du pH n'ayant posé aucun problème majeur, c'est sur celle de l'alcalinité que les efforts se sont en grande partie portés.

L'apport de la méthode spectrophotométrique pour la mesure de l'alcalinité dans les eaux continentales proposée dans ce travail est double. D'abord, à l'image de la mesure du pH, elle ne nécessite qu'une calibration préalable au laboratoire (détermination des coefficients d'extinction molaire des indicateurs colorés) et une connaissance des constantes thermodynamiques intervenant dans le calcul (dépendance en température et en force ionique).

A cela s'ajoute la rapidité d'une titration en une seule étape ainsi que la rapidité et la précision de la mesure spectrophotométrique (du pH de fin de titration). Aussi, et c'est sans doute là que réside en grande partie son originalité, la méthode est particulièrement peu sensible au volume d'acide ajouté contrairement aux méthodes utilisant un acide fort. En effet, l'expression de l'alcalinité utilise le rapport F_{OT}/L_T (ϕ_{CWA}) qui est constant pour une CWA donnée et indépendant de la dilution. La force de cette méthode est donc une certaine forme de correction intrinsèque sur le volume d'acide ajouté.

Les expérimentations, menées de concert avec le développement théorique, ont montré que l'équation développée, et peut être est-ce là son seul inconvénient, nécessite que L_T soit constant. Étant déterminé spectrophotométriquement (mesure de l'absorbance d'une solution où l'indicateur se présente totalement sous sa forme basique), la mesure se doit d'être fiable³⁸.

Des incohérences dans les données ont conduit à l'élaboration d'une déclinaison de l'équation initiale (notée Alc_s), permettant, de part sa formulation, de corriger la mesure. L'expression ne fait plus apparaître que des rapports d'absorbance et non le terme $A_{591(B)} - A_{437(B)} \cdot \epsilon_1$, cruellement dépendant d'une mesure fiable. A ce moment là, le volume injecté ne peut plus être corrigé et l'efficacité de la correction (de la mesure) réside dans la connaissance la plus exacte possible du volume injecté.

Il apparaît donc une certaine dualité, je dirai même une certaine philosophie de mesure qui se dégage et le choix de l'expression utilisée se doit d'être averti et conscient. Si la mesure est considérée fiable (hypothèse 1), en tout cas plus que les volumes injectés, il sera possible de corriger les éventuelles erreurs sur ces derniers. Au contraire, si les doutes se portent plutôt sur la mesure (hypothèse 2), cette dernière peut aussi être corrigée mais à la condition d'un volume injecté correct (on est en tout cas contraint de l'admettre).

Suite à une phase de mise au point et ayant convenu qu'au laboratoire l'hypothèse 1 était la plus adaptée (utilisation d'un spectrophotomètre de paillasse très performant), la méthode spectrophotométrique de l'alcalinité a été validée sur une gamme d'eaux minérales. A cela s'est ajouté la mesure du pH dans une solution de faible force ionique. Les précisions atteintes sont

³⁸ Le terme « fiable » employé ici signifie une mesure identique à celle effectuée lors de l'étape de calibration

de $\pm 0,005$ unités pour le pH et de $\pm 7 \mu\text{M}$ pour l'alcalinité. Les deux méthodes (pH et alcalinité) furent aussi appliquées à l'analyse d'eaux naturelles (lac d'Aiguebelette) et montrent un bon accord comparées aux méthodes potentiométriques classiques.

De manière générale, la justesse de la méthode ne pourra être améliorée que par une connaissance encore plus fine des constantes thermodynamiques intervenant dans les expressions de calcul. La justesse de la mesure du pH ou de l'alcalinité est très étroitement liée à la justesse de la valeur du pK_a utilisé. De plus, comme l'a montré l'analyse de sensibilité, ce sont ces grandeurs thermodynamiques qui influent le plus sur le calcul en terme d'incertitude. Étant l'outil de mesure de la concentration en protons de la solution, il convient de les déterminer avec le plus de précision et de justesse possible.

Pour le pK_{CR} , plusieurs lois en température et force ionique sont reportées dans la littérature et sont assez homogènes les unes par rapport aux autres. Le principal inconvénient des lois reportées est qu'elles ont été établies à l'aide de solution dont le pH n'est que théoriquement connu (tables). Un essai contournant ce problème (calcul du pH d'une solution proche en composition d'une eau naturelle, connaissant la pCO_2 et l'Alc) a été tenté mais s'est soldé par un échec, mais ouvrant la voie à de nouvelles expériences.

Pour l'alcalinité, deux constantes thermodynamiques interviennent dans le calcul (K_{BPB} et K_{Fo}). pK_{BPB} est peu sensible à la température mais beaucoup plus à la force ionique. Quoiqu'il en soit, cette dernière est fixée dans la solution mesurée par NaCl.

Pour ce qui est de pK_{Fo} , ce n'est pas tant la valeur de la constante qui est nécessaire au calcul mais le rapport K_{BPB}/K_{Fo} . Plusieurs manières de procéder ont été développées afin de les déterminer le plus justement possible. Les méthodes ne donnent pas des résultats tout à fait équivalents. Il semble que le BPB ne se comporte pas de la même manière s'il est utilisé seul ou intégré à une CWA mais aussi dépendant de la matrice de l'échantillon analysé.

Intégration de la méthode dans un système automatisé : APASCH

Comme il a été démontré en fin de premier chapitre, il est nécessaire de mettre au point des moyens de mesures fiables, *in-situ* et à haute fréquence du pH et de l'alcalinité, afin de pouvoir suivre les cinétiques rapides des processus du système carbonate. Pour cela, les méthodes développées au laboratoire ont été intégrées et adaptées sur un prototype de mesure *in-situ*. Les

performances de ce prototype ont été évaluées au laboratoire et lors de déploiements dans le milieu naturel (lac d'Aiguebellette et la Seine).

L'intégration a débuté par un bilan de fonctionnement du prototype qui a conduit à quelques modifications sur la cellule de mélange (retrait des clapets anti-retour de la cellule et réduction des sections de sorties). Les premiers tests furent concluants mais le besoin d'automatisation se fit vite sentir et le capteur fut équipé d'un data-logger, pourvu de batteries le rendant autonome sur le plan énergétique et enfin intégré dans une enceinte étanche et mobile permettant son déploiement sur le terrain (PeliCase).

L'intégration fit apparaître de nombreux problèmes au cours du développement, se recouvrant parfois et donnant lieu à des résultats parfois perturbants. Les problèmes se sont globalement concentrés sur la mesure de l'alcalinité. Le plus important au laboratoire fut la précipitation de BPB dans la CWA (statique lors de son utilisation avec le capteur) due à une trop forte quantité de NaCl dans la CWA. Ce problème fut contourné par une diminution de la concentration en NaCl mais la précipitation dépend aussi de la marque de fournisseur de l'indicateur ainsi que (a priori) des conditions extérieures (température). Les précisions atteintes sont de $\pm 0,002$ unités pour le pH et de $\pm 3\mu\text{M}$ pour l'alcalinité.

Le capteur fut testé sur le terrain au cours de trois missions venant ponctuer le travail de laboratoire. Ces déploiements ont révélé de nouvelles difficultés sur le plan mécanique et optique. La pompe à eau est apparue assez fragile et difficilement étanchéifiable et des solutions telles que des pompes péristaltiques seraient une bonne alternative. Ce problème mécanique reste bien moins important que celui constaté pour toutes les expériences étendues dans le temps : une dérive nette des absorbances a été observée. Cette dérive ne peut correspondre à un mauvais fonctionnement des pompes à colorant et elle est à priori due (pas de preuves directes) à la présence de bulles se formant sur les fenêtres des cellules et venant perturber la mesure. Ces bulles seraient à priori formées par les contraintes incessantes qu'exerce l'électrovanne sur le tuyau du circuit d'eau.

Au laboratoire, étant donné que le spectrophotomètre utilisé est performant (mesure fiable) et les volumes parfaitement connus (pipettes calibrées), les deux déclinaisons de l'expression de

l'alcalinité donnent des résultats semblables. Tout l'intérêt de l'équation développée (Alc_1 , Alc_2 ou Alc_3) réside, je le rappelle, dans l'utilisation de ϕ_{CWA} , grandeur caractéristique d'une CWA donnée. ϕ_{CWA} est indépendant de la dilution donc du volume délivré par la pompe, ce qui est cohérent avec l'utilisation de Alc_2 (mais aussi de Alc_1 et Alc_3). Ceci sous-entend une connaissance précise de L_T donc d'une mesure fiable. Trois causes majeures peuvent être responsables du décalage des points par rapport à la droite de calibration : la conservation du colorant (précipitation ou dégradation), une défaillance optique ou une défaillance électronique. Si il y a un doute sur l'une d'entre elles, il est possible de corriger la mesure. Les résultats des expériences « Evian* 24H » et MAC-3 semblent en accord avec cette dernière hypothèse (défaillance opto-électronique), Alc_3 étant plus juste que Alc_2 par rapport à la méthode de référence pour la mesure de l'alcalinité (Gran).

Le dernier déploiement a permis de confronter APASCH dans un milieu beaucoup plus contraignant en terme de turbidité et de matière en suspension : la Seine. Sur un plan purement mécanique et fonctionnel, le capteur est abouti. Il a fonctionné sans discontinuer une semaine, mesurant toutes les 6 min le couple pH-Alcalinité et ce pendant une semaine. Le pH n'est que faiblement influencé par la turbidité importante sur ce site car l'expression spectrophotométrique met en jeu seulement les rapports d'absorbance. Pour l'alcalinité, ce déploiement a montré la nécessité absolue de filtrer l'échantillon avant la mesure.

Le capteur développé dans ce travail permet une mesure autonome, *in-situ* et haute fréquence de deux des quatre paramètres du système carbonate dans les eaux continentales. A l'heure actuelle, il est capable de fonctionner de manière autonome pendant plusieurs semaines, le but étant d'aller jusqu'à plusieurs mois (voire une année). Le déploiement du capteur sur le long terme soulève deux contraintes : celle de l'énergie et celle de réserves de colorant suffisantes. N'étant pas dans des problématiques océaniques, le capteur (ou la station de mesure sur lequel il sera arrimé) sera à priori relativement facile d'accès permettant une maintenance minimum sur les deux aspects précédents.

Perspectives

Le projet ne s'arrêtant pas avec cette thèse, une réflexion a été déjà bien amorcée sur la conception d'une version finale et industrielle du capteur. Le conditionnement du capteur sous forme de cylindre étanche apparaît comme la configuration la mieux adaptée (Annexe 30). Cette nouvelle configuration simplifie certains aspects de l'intégration (la pompe à eau sera à l'intérieur du cylindre, rendant impossible l'infiltration d'eau jusqu'au moteur de cette dernière) mais en soulève aussi de nouveaux.

Le cylindre étanche dans lequel se trouvera le capteur sera à priori positionné verticalement (si l'on prend comme exemple la configuration des bouées CARIOCA). Il sera alors nécessaire d'utiliser une électrovanne permettant de bloquer l'eau dans le circuit pendant la mesure. Or, il a été montré que le modèle utilisé dans ce travail a été la cause d'interférences dans la mesure (formation de bulles).

Ce travail a montré que la préparation de la CWA était délicate notamment sur la quantité de NaCl faisant précipiter le BPB. Afin de limiter au maximum ce phénomène, les concentrations peuvent - et ont été diminuées - mais au détriment de la sensibilité de la mesure d'absorbance. Le problème peut être contourné en diminuant les concentrations mais en augmentant le nombre de coups de pompe lors de l'injection. Cette solution est envisageable à condition de vérifier que de multiples ajouts (plus que quatre) ne conduisent pas à une sortie même minime) de colorant avant la mesure.

Le passage à la « version cylindre » soulève aussi des questions sur le plan du stockage des colorants. Dans le prototype développé dans ce travail, les colorants sont stockés dans des flacons rigides. Dans la version cylindre, ils le seront dans des poches suspendues (type transfusion). L'avantage de ce système est un gain de place évident mais l'inconvénient est que le volume délivré par les micropompes dépend de la hauteur de la poche mais aussi du niveau de remplissage de cette dernière (pression hydrostatique diminue en même temps que la poche se vide). Un soin particulier devra donc être pris afin d'étudier la dépendance du volume injecté par rapport à ces deux paramètres et des lois (empiriques) devront être établies.

Un dernier point, à plus à long terme, sera à étudier. A l'heure actuelle, le capteur n'effectue aucun calcul et les données enregistrées sont les transmittances brutes. Tous les calculs (jusqu'à obtenir des valeurs de pH et d'alcalinité) sont effectués sur un tableur classique. Introduire des routines de calcul directement dans le capteur (lui permettant de donner des valeurs de pH et d'alcalinité) soulève d'importantes questions, car, dans le capteur, les valeurs calculées sont tronquées et cette approximation est susceptible d'avoir des conséquences non négligeables.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Almeida, C. M. N. V., Lapa, R. A. S., and Lima, J. L. F. C. 2001. Automatic Flow Titrator Based on a Multicommutated Unsegmented Flow System for Alkalinity Monitoring in Wastewaters. *Analytica Chimica Acta*. 438:291–298
- Anderson, D. H., and Robinson, R. J. 1946. Rapid Electrometric Determination of Alkalinity of Sea Water Using Glass Electrode. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18:767–769
- Aßmann, S., Frank, C., and Körtzinger, A. 2011. Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems. *Ocean Science*. 7:597–607
- Bates, R. G. 1973. *Determination of pH*. New-York: John Wiley & Sons.
- Bates, R. G., and Bower, V. E. 1956. Alkaline Solutions for pH Control. *Anal. Chem.* 28:1322–1324
- Baudin, F., Tribouvillard, N., and Trichet, J. 2007. *Géologie de la Matière Organique*. Paris.
- Bell, R. P., and Miller, W. B. T. 1963. Dissociation Constants of Formic Acid and formic Acid-d. *Transactions of the Faraday Society*. 59:1147–1148
- Bellerby, R. G. J., Olsen, A., Johannessen, T., and Croot, P. 2002. A High Precision Spectrophotometric Method for on-Line Shipboard Seawater pH Measurements : the Automated Marine pH Sensor (AMpS). *Talanta*. 56:61–69
- Bellerby, R. G. J., Turner, D. R., Millward, G. E., and Worsfold, P. J. 1995. Shipboard Flow Injection Determination of Sea Water pH with Spectrophotometric Detection. *Analytica Chimica Acta*. 309:259–270
- Bensoussan, N. 2004. *Choix des échelles de temps pertinentes et développements instrumentaux complémentaires pour une approche intégrée du fonctionnement des communautés littorales*. Marseille: Université de la méditerranée Aix -Marseille II.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., and Garrels, R. M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*. 283:641–683
- Bir, C. 2004. *Développement d'un capteur de mesure in-situ des paramètres du système carbonate dans les eaux continentales*. Paris: Université Pierre et marie Curie.
- Bluth, G. J. S., and Kump, L. R. 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58:2341–2359
- Breland, J. A., and Byrne, R. H. 1992. Determination of sea water alkalinity by direct equilibration with carbon dioxide. *Anal. Chem.* 64:2306–2309

- Breland, J. A., and Byrne, R. H. 1993. Spectrophotometric Procedures for Determination of Sea Water Alkalinity Using Bromocresol Green. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 40:629–641
- Byrne, R. H. 1987. Standardization of Standard Buffers by Visible Spectrometry. *Anal. Chem.* 59:1479–1481
- Byrne, R. H., and Breland, J. A. 1989. High Precision Multiwavelength pH Determinations in Seawater Using Cresol Red. *Deep-Sea Research*. 36:803–810
- Byrne, R. H., and Yao, W. 2008. Procedures for Measurement of Carbonate Ion Concentrations in Seawater by Direct Spectrophotometric Observations of Pb (II) Complexation. *Marine Chemistry*. 112:128–135
- Byrne, R. H., Kaltenbacher, E. A., and Liu, X. 2010. System and Method For Spectrophotometric Measurement of Total Alkalinity Using a Liquid Core Waveguide.
- Byrne, R. H., McElligott, S., Feely, R. A., and Millero, F. J. 1999. The Role of pH_T Measurements in Marine CO_2 -System Characterizations. *Deep-Sea Research I*. 46:1985–1997
- Byrne, R. H., Robert-Baldo, G., Thompson, S. W., and Chen, C. T. A. 1988. Seawater pH Measurements: an at-Sea Comparison of Spectrophotometric and Potentiometric Methods. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 35:1405–1410
- Canham, C. D., Pace, M. L., Papaik, M. J., Primack, A. G. B., Roy, K. M., Maranger, R. J., et al. 2004. A SPATIALLY EXPLICIT WATERSHED-SCALE ANALYSIS OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN ADIRONDACK LAKES. *Ecological Applications*. 14:839–854
- Cardille, J. A., Carpenter, S. R., Foley, S. A., Hanson, P. C., Turner, M. G., and Vano, J. A. 2009. Climate change and lakes: Estimating sensitivities of water and carbon budgets. *Journal Of Geophysical Research*. 114:11
- Chierici, M., Fransson, A., and Anderson, L. G. 1999. Influence of *m*-Cresol Purple Indicator Additions on the pH of Seawater Samples : Correction Factors Evaluated From a Chemical Speciation Model. *Marine Chemistry*. 65:281–290
- Clayton, T. D., and Byrne, R. H. 1993. Spectrophotometric Seawater pH Measurements : Total Hydrogen Ion Concentration Scale Calibration of M-Cresol Purple and at-Sea Results. *Deep-Sea Research I*. 40:2115–2129
- Clayton, T. D., Byrne, R. H., Breland, J. A., Feely, R. A., Millero, F. J., Campbell, D. M., et al. 1995. The Role of pH Measurements in Modern Oceanic CO_2 -System Characterization: Precision and Thermodynamic Consistency. *Deep Sea research II*. 42:411–429
- Cole, J., Prairie, Y., Caraco, N., McDowell, W., Tranvik, L., Striegl, R., et al. 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems*. 10:172–185

- Covington, A. K., Bates, R. G., and Durst, R. A. 1985. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology. *Pure and Applied Chemistry*. 57:531–542
- Crawford, D. W., and Harrison, P. J. 1997. Direct measurement of p_{CO_2} in cultures of marine phytoplankton: how good is the estimate from $pH_{sub}(nbs)$ and single point titration of Alkalinity? *Marine Ecology Progress Series*. 158:61–74
- Culberson, C. H., Pytkowicz, R. M., and Hawley, J. E. 1970. Seawater alkalinity determination by the pH method. *Journal Marine Research*. 28:15–21
- Dean, W. E., and Gorham, E. 1998. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology*. 26:535–538
- Descisioneering, Inc. 2004. *Crystal Ball User Manual*. Denver, Colorado, USA: Descisioneering, Inc.
- Dickson, A. G. 1981. An Exact Definition of Total Alkalinity and a Procedure for the Estimation of Alkalinity and Total Inorganic Carbon From Titration Data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 28:609–623
- Dickson, A. G. 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 40:107–118
- Dickson, A. G., Afghan, J. D., and Anderson, G. C. 2003. Reference Materials for Oceanic CO_2 Analysis: a Method for the Certification of Total Alkalinity. *Marine Chemistry*. 80:185–197
Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420302001330>.
- Downing, J. A., Prairie, Y. T., Cole, J. J., Duarte, M. C., Tranvik, L. J., Striegl, G. R., et al. 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnology and Oceanography*. 51:2388–2397
- Duarte, C. M., Prairie, Y. T., Montes, C., Cole, J. J., Striegl, R., Melack, J., et al. 2008. CO_2 emissions from saline lakes: A global estimate of a surprisingly large flux. *Journal Of Geophysical Research*. 113:G04041
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., et al. 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience*. 335:1141–1160
- Edmond, J. M. 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 17:737–750
- Einsele, G., Yan, J., and Hinderer, M. 2001. Atmospheric carbon burial in modern lake basins and its significance for the global carbon budget. *Global and Planetary Change*. 30:167–195

- French, C. R., Carr, J. J., Dougherty, E. M., Eidson, L. A. K., Reynolds, J. C., and DeGrandpre, M. D. 2002. Spectrophotometric pH Measurements of Freshwater. *Analytica Chimica Acta*. 453:13–20
- Friis, K., Körtzinger, A., and Wallace, D. W. R. 2004. Spectrophotometric pH Measurements in the Ocean, : Requirements, Design, and Testing of an Autonomous Charge-Coupled Device Detector System. *Limnology and Oceanography : Method*. 2:126–136
- Garrels, R. M., and Mackenzie, F. T. 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. New-York: Norton.
- Gran, G. 1950. Determination of Equivalent Point in Potentiometric Titrations. *Acta Chemica Scandinavica*. 4:559–577
- Gran, G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*. 77:661–671
- Granéli, A., and Anfält, T. 1977. A simple automatic phototitrator for the determination of total carbonate and total alkalinity of sea water. *Analytica Chimica Acta*. 91:175–180
- Groleau, A., Sarazin, G., Vinçon-Leite, B., Tassin, B., and Quiblier-Llobéras, C. 2000. Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake (Lake Bourget). *Water Res.* 34:4151–4160
- Hammer, T. U. 1986. *Saline Lake Ecosystems of the World*. Dordrecht: Dr W. Junk Publishers.
- Harned, H. S., and Embree, N. D. 1934. The Ionisation Constant of Formic Acid From 0 to 60°. *Journal of American Chemical Society*. 56:1042–1044
- Hasselbalch, K. A. 1916. Die Berechnung Der Wasserstoffzahl Des Blutes Auf Der Freien Und Gebundenen Kohlensäure Desselben, Und Die Sauerstoffbindung Des Blutes Als Funktion Der Wasserstoffzahl. *Biochem Z.* 78:112–144
- Henderson, L. J. 1908. Concerning the Relationship Between the Strength of Acids and Their Capacity to Preserve Neutrality. *American Journal of Physiology*. 21:173–179
- Hernández-Ayón, M. J., Belli, S. L., and Zirino, A. 1999. pH, Alkalinity and Total CO₂ in Coastal Seawater by Potentiometric Titration with a Difference Derivative Readout. *Analytica Chimica Acta*. 394:101–108
- Hopkins, A. E., Sell, K. S., Soli, A. L., and Byrne, R. H. 2000. In-Situ Spectrophotometric pH Measurements: the Effect of Pressure on Thymol Blue Protonation and Absorbance Characteristics. *Marine Chemistry*. 71:103–109
- Hu, W., Haddad, P. R., Hasebe, K., and Tanaka, K. 2001. A novel ion chromatographic method based on cation-exchange and acid-base interactions for the simultaneous determination of total alkalinity and monovalent cations in samples of [small micro]l volume. *Analyst*. 126:555–558

- James N, B. 1992. Alkalinity Titration in Seawater: How Accurately Can the Data Be Fitted by an Equilibrium Model? *Marine Chemistry*. 38:251–282
- Jansson, M., Hickler, T., Jonsson, A., and Karlsson, J. 2008. Links between Terrestrial Primary Production and Bacterial Production and Respiration in Lakes in a Climate Gradient in Subarctic Sweden. *Ecosystems*. 11:367–376
- Johansson, O., and Wedborg, M. 1982. On the Evaluation of Potentiometric Titrations of Seawater with Hydrochloric Acid. *Oceanologica Acta*. 5
- Johnson, K. S., Gu, Y., Martz, T. R., and Riser, S. C. 2010. Development of an integrated ISFET pH sensor for high pressure applications in the deep-sea. DTIC Document. :1–6
- Kimoto, H., Kayanne, H., Kudo, S., Nozaki, K., Negishi, A., and Kato, K. 2001. A High Time-Resolution Analyzer for Total Alkalinity of Seawater, Based on Continuous Potentiometric Measurement. *Analytical Sciences*. 17
- Kolthoff, I. M. 1929. Indicator Constants. *The Journal of Physical Chemistry*. 34:1466–1483
- Kolthoff, I. M. 1927. The “Salt Error” of Indicators in the Colorimetric Determination of pH. *The Journal of Physical Chemistry*. 32:1820–1833
- Kump, L. R., and Kasting, J. F. 1999. *The Earth System*. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey.
- Lal, R. 2001. Soil degradation by erosion. *Land Degrad. Dev.* 12:519–539
- Lal, R. 2003. Soil erosion and the global carbon budget. *Environment International*. 29:437–450
- Le Bris, N., and Birot, D. 1997. Automated pH-ISFET Measurements Under Hydrostatic Pressure for Marine Monitoring Application. *Analytica Chimica Acta*. 356:205–215
- Lee, K., and Millero, F. J. 1995. Thermodynamic Studies of the Carbonate System in Seawater. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 42:2035–2061
- Lefèvre, N. 1994. *La pression partielle de gaz carbonique : développement d'un capteur et analyse de la distribution dans l'océan pacifique équatorial*. Université Paris 6.
- Lin, J. 2000. Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors. *Trends in Analytical Chemistry*. 19:541–552
- Lin, J., and Liu, D. 2000. An Optical pH Sensor with a Linear Response Over a Broad Range. *Analytica Chimica Acta*. 408:49–55
- Liu, X., Patsavas, M. C., and Byrne, R. H. 2011. Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements. *Environmental Science and Technology*. 45:4862–4868

- Liu, X., Wang, Z. A., Byrne, R. H., Kaltenbacher, E. A., and Bernstein, R. E. 2006. Spectrophotometric Measurements of pH in-Situ: Laboratory and Field Evaluations of Instrumental Performance. *Environmental Science and Technology*. 40:5036–5044
- Lloret, E. 2010. *Dynamique du Carbone dans des Petits Bassins Versants Tropicaux, Exemple de la Guadeloupe*. Institut de Physique du Globe de Paris.
- Lopez, O. 2002. *Développement d'un capteur de mesure in-situ des paramètres du système carbonate dans les eaux continentales*. ed. Université Pierre et Marie curie. Paris: Université Pierre et Marie Curie.
- Louvat, P., Allègre, C. J., and Jean, C. 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61:3645–3669
- Lyde, D. R. 2004. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Martz, T. R., Carr, J. J., French, C. R., and DeGrandpre, M. D. 2003. A Submersible Autonomous Sensor for Spectrophotometric pH Measurements of Natural Waters. *Anal. Chem.* 75:1844–1850
- Martz, T. R., Connery, J. G., and Johnson, K. S. 2010. Testing the Honeywell Durafet® for seawater pH applications. *Limnol. Oceanogr. Methods*. 8:172–184
- Martz, T. R., Dickson, A. G., and DeGrandpre, M. D. 2006. Tracer Monitored Titrations: Measurement of Total Alkalinity. *Anal. Chem.* 78:1817–1826
- Martz, T. R., Jannasch, H. W., and Johnson, K. S. 2009. Determination of Carbonate Ion Concentration and Inner Sphere Carbonate Ion Pairs in Seawater by Ultraviolet Spectrophotometric Titration. *Marine Chemistry*. 115:145–154
- Mesquita, R. B. R., and Rangel, A. O. S. S. 2004. A sequential injection system for the spectrophotometric determination of calcium, magnesium and alkalinity in water samples. *Anal. Sci.* 20:1205–1210
- Metropolis, N., and Ulam, S. 1949. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*. 44:335–341
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*. 287:401–428
- Meybeck, M. 1993. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, & Soil Pollution*. 70:443–463
- Michard, G. 2002. *Chimie Des Eaux Naturelles*. Publisud.
- Millero, F. J. 2007. The Marine Inorganic Carbon Cycle. *Chem. Rev.* 107:308–341
- Millero, F. J. 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica & Cosmochimica Acta*. 59:661–677

- Millero, F. J., Dickson, A. G., Eiseid, G., Goyet, C., Guenther, P., Johnson, K. M., et al. 1998. Assessment of the Quality of the Shipboard Measurements of Total Alkalinity on the WOCE Hydrographic Program Indian Ocean CO₂ Survey Cruises 1994-1996. *Marine Chemistry*. 63:9-20
- Millero, F. J., Zhang, J.-Z., Lee, K., and Campbell, D. M. 1993. Titration alkalinity of seawater. *Marine Chemistry*. 44:153-165
- Mosley, L. M., Husheer, S. L. G., and Hunter, K. A. 2004. Spectrophotometric pH Measurement in Estuaries Using Thymol Blue and m-cresol purple. *Marine Chemistry*. 91:175-186
- Nakano, Y., Kimoto, H., Watanabe, S., Harada, K., and Watanabe, Y. 2006. Simultaneous vertical measurements of *In Situ* pH and CO₂ in the sea using spectrophotometric profilers. *Journal of Oceanography*. 62:71-81
- Nassau, K. 1987. The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color. *Color Res. Appl.* 12:4-26
- Neal, C. 2001. Alkalinity Measurements Within Natural Waters: Towards a Standardised Approach. *The Science of the Total Environment*. 265:99-113
- Neal, C., Reynolds, B., and Robson, A. J. 1999. Acid Neutralisation Capacity Measurements Within Natural Waters : Towards a Standardised Approach. *The Science of the Total Environment*. 243/244
- Nicholson, L. 1989. Kinetics of the fading of phenolphthalein in alkaline solution. *Journal Of Chemical Education*. 66:725
- Okamura, K., Kimoto, H., and Kimoto, T. 2010. Open-cell Titration of Seawater for Alkalinity Measurements by Colorimetry Using Bromophenol Blue Combined with a Non-linear Least-squares Method. *Analytical Sciences*. 26:709-713
- Park, K. P. 1969. Oceanic CO₂ System: An Evaluation of Ten Methods of Investigation. *Limnology and Oceanography*. 14:179-186
- Partanen, J. I., and Juusola, P. M. 2000. Determination of Stoichiometric dissociation constants of formic acid in aqueous sodium and potassium chloride solutions at 298.15K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 45:110-115
- Perez, F. F., and Fraga, F. 1987. A Precise and Rapid Analytical Procedure for Alkalinity Determination. *Marine Chemistry*. 21:169-182
- Podda, F., and Michard, G. 1994. Mesure Colorimétrique de l'Alcalinité. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*. 319:651-657
- Prairie, Y. T. 2008. Carbocentric Limnology: Looking Back, Looking Forward. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 65:543-548

- Prue, J. E., and Read, A. J. 1966. Acidity Constant of Formic Acid. Transactions of the Faraday Society. 59:1147–1148
- Robert-Baldo, G. L., Morris, M. J., and Byrne, R. H. 1985. Spectrophotometric Determination of Seawater pH Using Phenol Red. Anal. Chem. 57:2564–2567
- Roche, M. P., and Millero, F. J. 1998. Measurement of Total Alkalinity of Surface Waters Using a Continuous Flowing Spectrophotometric Technique. Marine Chemistry. 60:85–94
- Ruffault, J. 2008. *Mise Au Point D'un Capteur pour la Mesure du pH et de l'Alcalinité dans les Eaux Continentales*. Paris: Master 2 SGE -SAGE IPGP.
- Sabnis, R. W. 2007. *Handbook of acid-base indicators*. San Fransisco, USA: CRC Press.
- Sagrado Vives, S., Medina Hernández, M. J., Martín Herrera, J. L., and Ramis Ramos, G. 1992. Spectrophotometric Measurement of pH Gradients in Continuous-Flow Systems. Analytica Chimica Acta. 268:29–38
- Sarazin, G., Michard, G., and Prevot, F. 1999. A Rapid and Accurate Spectroscopic Method for Alkalinity Measurments in Sea Water Samples. Water Res. 33:290–294
- Saxton, B., and Darken, L. S. 1940. The Ionisation Constants of Weak Acids at 25° From Conductance Measurments. a Method of Extrapolating Data. Journal of American Chemical Society. 62:846–852
- Seidel, M. P., DeGrandpre, M. D., and Dickson, A. G. 2008. A Sensor for in Situ Indicator-Based Measurements of Seawater pH. Marine Chemistry. 109:18–28
- Seiter, J. C., and DeGrandpre, M. D. 2001. Redundant Chemical Sensors for Calibration-Impossible Applications. Talanta. 54:99–106
- Sillén, L. G. 1959. *Graphic presentation of equilibrium data in Treatise on Analytical Chemistry*. Kolthoff and Elving. New-York: Interscience.
- Sobek, S., Tranvik, L. J., Prairie, Y. T., Kortelainen, P., and Cole, J. J. 2007. Patterns and regulation of dissolved organic carbon: An analysis of 7,500 widely distributed lakes. Limnology and Oceanography. 52:1208–1219
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry*. New-York: John Wiley & Sons.
- Tapp, M., Hunter, K. A., Currie, K., and Mackaskill, B. 2000. Apparatus for continuous-flow underway spectrophotometric measurement of surface water pH. Marine Chemistry. 72:193–202
- Tranvik, L. J., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., Dillon, P., et al. 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. In *Limnology and Oceanography*, Limnology and Oceanography.
- Valentin, C., Poesen, J., and Li, Y. 2005. Gully erosion: Impacts, factors and control. CATENA. 63:132–153

- Walker, J. C. G., Hays, P. B., and Kasting, J. F. 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* 86:9776–9782
- Wang, Z. A., Liu, X., Byrne, R. H., Wanninkhof, R., Bernstein, R. E., Kaltenbacher, E. A., et al. 2007. Simultaneous spectrophotometric flow-through measurements of pH, carbon dioxide fugacity, and total inorganic carbon in seawater. *Analytica Chimica Acta.* 596:23–36
- Watanabe, A., Kayanne, H., Nozaki, K., Kato, K., Negishi, A., Kudo, S., et al. 2004. A Rapid, Precise Potentiometric Determination of Total Alkalinity in Seawater by a Newly Developed Flow-Through Analyzer Designed for Coastal Regions. *Marine Chemistry.* 85:75–87
- Weiss, R. F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry.* 2:203–215
- Wetzel, R. 2001. *Limnology*. San Diego, USA: Academic Press.
- Winans, R., and Brown, C. A. 1975. Fading of Bromophenol Blue: a Combined Synthesis and Spectrophotometric Kinetics Experiment. *Journal Of Chemical Education.* 52:526–527
- Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., and Dickson, A. G. 2007. Total Alkalinity: the Explicit Conservative Expression and Its Application to Biogeochemical Processes. *Marine Chemistry.* 106:287–300
- Yao, W., and Byrne, R. H. 1998. Simplified Seawater Alkalinity Analysis: Use of Linear Array Spectrometers. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers.* 45:1383–1392
- Yao, W., and Byrne, R. H. 2001. Spectrophotometric Determination of Freshwater pH Using Bromocresol Purple and Phenol Red. *Environmental Science and Technology.* 35:1197–1201
- Yao, W., Liu, X., and Byrne, R. H. 2007. Impurities in Indicators Used for Spectrophotometric Seawater pH Measurements: Assessment and Remedies. *Marine Chemistry.* 107:167–172
- Yuan, S., and DeGrandpre, M. D. 2008. Evaluation of Indicator-Based pH Measurements for Freshwater over a Wide Range of Buffer Intensities. *Environmental Science and Technology.* 42:6092–6099
- Zhang, H., and Byrne, R. H. 1996. Spectrophotometric pH Measurements of Surface Seawater at in-Situ Conditions : Absorbance and Protonation Behavior of Thymol Blue. *Marine Chemistry.* 52:17–25

ANNEXES

Annexe 1 – Réserve Alcaline et Alcalinité	313
Annexe 2 – Processus Influençant l'Alcalinité	316
Annexe 3 – Relations Thermodynamiques du Système CO ₂ à partir de pH et Alc.....	317
Annexe 4 – Spécifications du Spectrophotomètre du Laboratoire.....	318
Annexe 5 – Stabilité du CR. Evolution des Densités Optiques.....	319
Annexe 6 - Stabilité de la CWA. Evolution des Densités Optiques	320
Annexe 7 – Corrélation $Alc = A \cdot \ln(A_{591}) + b$ – Modes de Calculs.....	321
Annexe 8 – Modélisation pH – Contribution à la Variance et Coefficients de Corrélation.....	323
Annexe 9 – Modélisation Alc – Contribution à la Variance et Coefficients de Corrélation.....	325
Annexe 10– Plans de la Cellule Adaptable sur le Spectrophotomètre du Laboratoire.....	327
Annexe 11 – Diagramme de Sillen Pour le Calcul du Tampon pH 4	328
Annexe 12 – Alcalinités des solutions intermédiaires mesurées dans la Cuve classique, la CMA et les valeurs suite à la correction	329
Annexe 13 – e_i mesurées pour le CR et le BPB en fonction de la température.....	330
Annexe 14 – Evaluation de la méthode – Etude 2 ; Alcalinités Théoriques et Mesurées (M)	331
Annexe 15 – Spectrophotomètre du capteur - Vue d'Ensemble	332
Annexe 16 – Cellule de Mélange – Vue d'Ensemble.....	333
Annexe 17 – Liste des commandes discrètes pouvant être envoyées au capteur via l'émulateur de terminal (ATTY.exe).....	334
Annexe 18 - Vérification Bruit Électriques et Bulles. Transmittances Mesurées	335
Annexe 19 – Micro Pompes Biochem . Spécifications Constructeur	336
Annexe 20 – Comparaisons des concentrations théoriques et des concentrations « Mesurées » pour le CR et le BPB.	339
Annexe 21 – PeliCase 1630 - Spécifications.....	340
Annexe 22 – APASCH Calibration pH –Données Complémentaires	341
Annexe 23 – MAC-2 Données Calibration Préliminaire Alcalinité	344
Annexe 24 – Préparation de MAC-3 - Données Complémentaires	345
Annexe 25 – Répétabilité des pompes pH – Evian* 24H	346
Annexe 26 – Expérience Ajouts Croissants de CWA	347
Annexe 27 – Calibration Avant le Déploiement Bougival.....	349

Annexe 28 – Détermination du volume des pompes via la mesure spectrophotométrique	352
Annexe 29 – Déploiement à Bougival	353
Annexe 30 – Plans de la version finale et industrielle du capteur.....	355

Yacine DARMOUL
IPGP-SPC Equipe Géochimie des Eaux
NKE Instrumentation
Sept. 2012

Annexe 1 – Réserve Alcaline et Alcalinité

Extrait du Cours de M. Didier Jézéquel – Métrologie de l'Environnement.

Electroneutralité - Balance ionique :

Rappel : pour une solution quelconque, l'électroneutralité doit toujours être respectée :

$$\sum_i \bar{z}_i [i] = 0 \quad \text{où } \bar{z}_i \text{ est la charge algébrique de l'ion } i \quad (1)$$

(les concentrations indiquées $[i]$ sont celles à l'équilibre pour la solution naturelle, sans tenir compte des phénomènes de complexation éventuels)

Pour une eau naturelle on définit Σ^+ et Σ^- , respectivement la somme des charges $\oplus$ et $\ominus$:

$$\Sigma^+ = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + \dots$$

$$\Sigma^- = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) + [\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + ([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) + ([\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]) + ([\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]) + \dots$$

et donc en principe $\Sigma^+ = \Sigma^-$ aux erreurs analytiques près. Afin de vérifier la cohérence des analyses, on vérifie l'électroneutralité en calculant la balance ionique (BI) en % :

$$\text{BI} (\%) = \frac{\Sigma^+ - \Sigma^-}{\Sigma^+ + \Sigma^-} \times 200 \quad (2)$$

NB : * si la valeur est faible, les analyses sont considérées comme complètes et fiables (pour ce qui concerne les majeurs).

* les expressions ci-dessus se simplifient en général pour ne retenir que les majeurs ou les formes dominantes selon le pH de la solution.

Réserve alcaline R_B :

Définition : R_B (réserve de bases) est définie par la somme algébrique des charges des espèces inactives (par rapport aux propriétés acido-basiques), c'est à dire :

$$R_B = (\text{somme des charges des cations inactifs}) - (\text{somme des charges des anions inactifs}) \quad (3a)$$

soit par exemple :

$$R_B = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}] \dots - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{NO}_2^-] \quad (3b)$$

R_B est donc aussi égale à (cf. équation d'électroneutralité (1)) :

$$R_B = ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + ([\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]) + ([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) + ([\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]) + [\text{OH}^-] + \dots - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+] - \dots \quad (3c)$$

NB :

* R_B est indépendante du pH, ainsi que de p et T .

* c'est une "concentration" de charge électrique (Faradays/kg), mais elle est exprimée (abusivement) en général en unités de concentration (moles/kg) mais jamais en activité.

* l'incertitude sur R_B est telle que l'on ne peut souvent pas l'utiliser afin de calculer par différence la contribution des carbonates (cf. mesure de l'alcalinité).

Références : MICHARD, Ed. Publisud, 2002 ; SIGG, BEHRA et STUMM, Ed. Dunod, 2000

Alcalinité (alc) :

Définition : alcalinité = somme des concentrations en bases présentes en solution et titrables jusqu'au point d'équivalence de l'acide carbonique ($\text{pH} \approx 4$). Les carbonates et bicarbonates sont en effet les espèces acido-basiques majoritaires des eaux naturelles et l'on obtiendra donc un saut de pH (ou de potentiel) dans cette zone au moment de la titration.

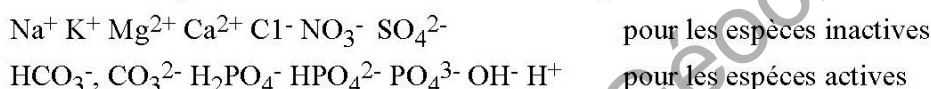
C'est une grandeur analytique directe (détermination potentiométrique par la méthode de Gran ou par colorimétrie par la méthode Podda-Michard). Dans l'expression de l'alcalinité (alc), les espèces basiques dont le pKa est inférieur à 4 n'apparaîtront pas (ex. : $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$) :

On doit donc pour exprimer l'alcalinité **additionner les concentrations des bases appartenant à des couples dont le pKa est supérieur à 4 et soustraire les acides dont le pKa est inférieur à 4 :**

$$\text{alc} = ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + ([\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]) + ([\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]) + ([\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]) + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (5)$$

NB : Relation entre réserve alcaline R_B et alcalinité :

Soit le cas simplifié où la solution renferme les espèces suivantes :



La réserve alcaline a donc pour expression :

$$R_B = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{I})$$

D'après cette relation, on remarque que si l'on ajoute un acide fort HX à cette solution sa réserve alcaline, notée R'_B , diminue : $R'_B = R_B - [\text{X}^-]$ (ajout de X^-)

En considérant l'expression suivante et des ajouts de H^+ on retrouve bien sûr ce résultat :

$$R_B = ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + ([\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{II})$$

Au point équivalent (PE), les ions H^+ neutralisent les bases initiales :

$$R'_B = R_B - [\text{X}^-]_{\text{éq}} = 0 \quad (\text{III})$$

Si HX est ajouté en excès : R'_B devient négative et égale à : $R'_B = R_B - [\text{X}^-] = -[\text{H}^+]_{\text{excès}} < 0$
soit $[\text{H}^+]_{\text{excès}} = [\text{X}^-] - [\text{X}^-]_{\text{éq}}$.

La représentation graphique $[\text{H}^+]_{\text{excès}} = f([\text{X}^-])$ correspond à une droite qui coupe l'axe des abscisses en $[\text{X}^-]_{\text{éq}}$.

Soit V_0 le volume d'échantillon, de réserve alcaline R_B , et V_a le volume d'acide ajouté à la concentration C_a :

- au point équivalent : $R_B \times V_0 / (V_0 + V_e) - C_a \times V_e / (V_0 + V_e) = 0$

donc : $R_B = C_a V_e / V_0 \quad (\text{IV})$

- au-delà du point équivalent :

$$\begin{aligned}
R_B \times V_0 / (V_0 + V_a) - C_a \times V_a / (V_0 + V_a) &= -[H^+]_{\text{excès}} \\
\Rightarrow R_B V_0 - C_a V_a &= - (V_0 + V_a) [H^+]_{\text{excès}} \\
\text{soit en remplaçant } R_B \text{ par son expression (éq. IV) : } &C_a (V_e - V_a) = - (V_0 + V_a) [H^+]_{\text{excès}} \\
\Leftrightarrow C_a (V_a - V_e) &= (V_0 + V_a) (H^+) / \gamma_{H^+} = (V_0 + V_a) 10^{-\text{pH}} / \gamma_{H^+}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow F_2 = (V_0 + V_a) 10^{-\text{pH}} / \gamma_{H^+} C_a (V_a - V_e) \quad (\text{V})$$

F_2 est la deuxième fonction de Gran. $F_2 = f(V_a)$ donne une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses conduit à V_e donc à R_B .

Dans les calculs précédents, on considère que toutes les bases sont dosées (y compris $H_2PO_4^-$).

Or si l'on arrête le dosage au point équivalent des carbonates, c'est-à-dire vers pH 4,

$H_2PO_4^-$ est la forme prédominante des phosphates ; NH_4^+ (si présent), espèce active du point de vue acido-basique, se trouve sous forme chargée à ce pH :

$$\Rightarrow R_B - [X^-]_{\text{éq. (pH4)}} = [H_2PO_4^-] - [NH_4^+]$$

vers pH ≈ 4 : $[H_2PO_4^-] \approx [PO_4]_{\text{total}} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = \Sigma PO_4$

et aussi : $[NH_4^+] \approx [NH_4^+]_{\text{total}} = [NH_4^+] + [NH_3] = \Sigma NH_3$

et donc :

$$R_B - [X^-]_{\text{éq. (pH4)}} = \Sigma PO_4 - \Sigma NH_3$$

Au delà du P.E. : $R_B - [X^-] = \Sigma PO_4 - \Sigma NH_3 - [H^+]_{\text{excès}}$

$\Rightarrow$ on a toujours : $[H^+]_{\text{excès}} = [X^-] - [X^-]_{\text{éq}}$ donc la méthode de Gran s'applique toujours

(dans un domaine restreint de pH cependant, environ de 4 à 3,7, domaine où l'on considère que $[H_2PO_4^-] \approx \text{cte} = [PO_4]_{\text{total}}$)

Dans ces conditions, l'alcalinité (alc) est le résultat de la détermination de Gran :

$$\text{alc} = C_a V_e / V_0$$

De $R_B - [X^-]_{\text{éq. (pH4)}} = \Sigma P + \Sigma NH_3$ et en tenant compte de la dilution, on tire :

$$R_B \cdot V_0 / (V_0 + V_a) = C_a \cdot V_e / (V_0 + V_e) + \Sigma P \cdot V_0 / (V_0 + V_a) - \Sigma NH_3 \cdot V_0 / (V_0 + V_a)$$

$$\text{soit : } R_B = C_a \cdot V_e / V_0 + \Sigma P - \Sigma NH_3$$

$$R_B = \text{alc} + \Sigma PO_4 - \Sigma NH_3$$

(VI)

Ou aussi : $\text{alc} = R_B - \Sigma PO_4 + \Sigma NH_3$

et donc d'après la relation (II) :

$$\begin{aligned}
\text{alc} &= ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2BO_3^-] + ([H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]) + [OH^-] \\
&\quad - [H^+] - [NH_4^+] - \Sigma PO_4 + \Sigma NH_3
\end{aligned}$$

En remplaçant ΣPO_4 et ΣNH_3 par leurs expressions, il vient la relation (VII) :

$$\text{alc} = ([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2BO_3^-] + ([HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]) + [NH_3] + [OH^-] - [H^+] - [H_3PO_4])$$

Annexe 2 – Processus Influençant l'Alcalinité

Processus	Modification dans l'alcalinité
Dissolution de Calcite $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$	Augmentation
Nitrification $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$	Baisse
Dénitrification $5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	Augmentation
Oxydation des Sulfures $HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	Baisse
Sulfato-Réduction $SO_4^{2-} + H^+ + 2CH_2O \rightarrow 2CO_2 + HS^- + H_2O$	Augmentation

D'après {Stumm:1996ud}

Annexe 3 – Relations Thermodynamiques du Système CO₂ à partir de pH et Alc

$$[H_2CO_3^*] = \frac{\gamma_1 \cdot 10^{-pH}}{K_1} \cdot \frac{Alc}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pK_2)}} \quad (A.1)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{Alc}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pK_2)}} \quad (A.2)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-pH}}{K_2 \cdot \gamma_2} \cdot \frac{Alc}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pK_2)}} \quad (A.3)$$

$$CID = \left(1 + \frac{\gamma_1 \cdot 10^{-pH}}{K_1} + \frac{10^{-pH}}{K_2 \cdot \gamma_2} \right) \cdot \left(\frac{Alc}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pK_2)}} \right) \quad (A.4)$$

$$pCO_2 = \frac{\gamma_1 \cdot 10^{-pH}}{Ka_1 \cdot K_H} \cdot \frac{Alc}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pKa_2)}} \quad (A.5)$$

$$\Omega_{CaCO_3} = \frac{\gamma_2^2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot Alc}{K_S} \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + 2 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot 10^{(pH-pK_2)}} \right) \quad (A.6)$$

Annexe 4 – Spécifications du Spectrophotomètre du Laboratoire

Specification	Evolution 300	Evolution 600
Optical Design	Modified Ebert Double beam with sample and reference cuvette/accessory positions	
Spectral Bandwidths	Variable 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 nm	Variable 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 nm
Light Source (Typical Lifetime)	Xenon Flash Lamp: 5 years (3 years guaranteed)	Deuterium: 1,000 hours Tungsten: 2,000 hours
Detector	Dual Matched Silicon Photodiodes	R-928 Red Sensitive Photomultiplier Tube
Grating	Holographic, 1200 lines/mm, blazed at 240 nm	
Beam Separation	210 mm (8.27 in)	
Scan Ordinate Modes	Absorbance, % Transmittance, % Reflectance, Concentration, 1st – 4th Derivative	
Maximum Resolution	0.5 nm	0.2 nm
Resolution (Toluene in Hexane)	Peak/Trough Ratio > 2.0	
Maximum Data Resolution (nm)	0.05 nm	
Wavelength		
Range	190 – 1100 nm	190 – 900 nm
Accuracy	± 0.20 nm (546.11 nm Hg emission line) ± 0.30 nm 190 – 900 nm	± 0.15 nm (656.10 nm Deuterium line) ± 0.30 nm 190 – 900 nm
Repeatability	Peak separation of repetitive scanning of Hg line source < 0.10 nm Standard deviation of 10 measurements < 0.05 nm	
Scanning Speeds	3800, 2400, 1200, 600, 240, 120, 60, 30, 10, 5, 1 nm/min Intelliscan	
Data Interval	10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 nm	
Photometric		
Range	> 4 A	> 5 A
Display	± 6 A	± 6 A
Readout	Absorbance, % Transmission, % Reflectance, Concentration	
Accuracy – Instrument ¹	1A: ± 0.004 A 2A: ± 0.004 A 3A: ± 0.006 A	1A: ± 0.004 A 2A: ± 0.004 A 3A: ± 0.006 A
Accuracy – Including Standard Tolerance ²	1A: ± 0.008 A 2A: ± 0.010 A 3A: ± 0.018 A	1A: ± 0.008 A 2A: ± 0.010 A ² 3A: ± 0.018 A ²
Accuracy – Sealed Solutions (EP/BP/TGA)	± 0.01 A	
Noise	0A: < 0.00018 A 1A: < 0.00022 A 2A: < 0.00050 A 500 nm, 2.0 nm SBW, RMS	0A: < 0.00010 A 1A: < 0.00015 A ² 2A: < 0.00030 A ² 500 nm, 2.0 nm SBW, RMS
Repeatability	1A: ± 0.0025 A	
Drift	< 0.0005 Abs/hour 500 nm, 2.0 nm SBW, 2 hr warm-up	
Stray Light	198 nm: > 2.0 A KCl, EP June 2005 220 nm: > 3.7 A NaI 340 nm: > 3.9 A NaNO ₂ 2.0 nm SBW, smoothed	198 nm: > 2.0 A KCl, EP June 2005 ² 220 nm: > 4.0 A NaI ² 340 nm: > 4.30 A NaNO ₂ ³ 2.0 nm SBW, smoothed
Baseline Flatness	± 0.0015 A (200 – 800 nm) 2.0 nm SBW, smoothed	± 0.0015 A (200 – 800 nm) 2.0 nm SBW, smoothed
Local Control Option		
Display	VGA quality color LCD, 13.5 x 10 cm	
Keypad	Sealed membrane keypad	
Dimensions (W x D x H)	61 x 53 x 38 cm (24 x 21 x 15 in)	
Weight	22 kg	22.7 kg
Electrical Supply	100 – 240 V, 50 – 60 Hz	

¹ Measured at 546 nm, 1.5 nm SBW using neutral density filters traceable to NIST/NPL

² Measured at 546 nm using neutral density filters traceable to NIST/NPL

Total Tolerance is the root sum square of the Standard Filter Tolerance and Instrument Tolerance

³ Measured using 1 A rear beam attenuation

Annexe 5 – Stabilité du CR. Evolution des Densités Optiques

Jours	FO	AO	AL
0	0.6897	0.6897	0.6897
	0.0012	0.0012	0.0012
	0.2931	0.2931	0.2931
4	0.6895	0.6891	0.6899
	0.0015	0.0014	0.0022
	0.2944	0.2931	0.2944
8	0.6903	0.6895	0.6876
	0.0017	0.0019	0.0016
	0.2953	0.2950	0.2944
16	0.6890	0.6849	0.6827
	0.0022	0.0019	0.0021
	0.2960	0.2940	0.2934
30	0.6860	0.6854	0.6801
	0.0039	0.0040	0.0046
	0.2943	0.2936	0.2912
50	0.6866	0.6893	0.6778
	0.0005	-0.0002	-0.0001
	0.2955	0.2948	0.2892
79	0.6876	0.6867	0.6779
	0.0015	0.0016	0.0017
	0.2947	0.2937	0.2891
95	0.6882	0.6886	0.6745
	0.0020	0.0003	0.0027
	0.2923	0.2924	0.2858
124	0.6858	0.6865	0.6714
	0.0009	0.0007	0.0008
	0.2939	0.2931	0.2873
181	0.6854	0.6863	0.6674
	0.0007	0.0008	0.0007
	0.2910	0.2903	0.2804

Dans l'ordre les absorbances à 434, 572 et 486 nm. FO est la solution conservée au froid dans l'obscurité, AO la solution conservée à température ambiante toujours dans l'obscurité et AL la solution exposé à la lumière du soleil et à température ambiante.

Annexe 6 - Stabilité de la CWA. Evolution des Densités Optiques

Jours	FO	AO	AL
0	0.7492	0.7492	0.7492
	0.2342	0.2342	0.2342
	0.2509	0.2509	0.2509
4	0.7316	0.7452	0.7134
	0.2299	0.2301	0.2255
	0.2451	0.2501	0.2390
8	0.7236	0.7225	0.6922
	0.2278	0.2274	0.2177
	0.2424	0.2419	0.2326
16	0.7084	0.7161	0.6719
	0.2219	0.2230	0.2095
	0.2380	0.2408	0.2272
30	0.6996	0.7033	0.6525
	0.2199	0.2207	0.2052
	0.2348	0.2361	0.2209
50	0.6857	0.6970	0.6300
	0.2145	0.2175	0.1980
	0.2312	0.2347	0.2130
79	0.7057	0.7001	0.6200
	0.2191	0.2189	0.1915
	0.2373	0.2353	0.2098
95	0.6920	0.6935	0.6189
	0.2157	0.2170	0.1899
	0.2327	0.2339	0.2089
124	0.6801	0.6801	0.6088
	0.2129	0.2152	0.1896
	0.2307	0.2326	0.2071
181	0.6685	0.6872	0.5997
	0.2109	0.2173	0.1869
	0.2256	0.2325	0.2035

Dans l'ordre 437, 591 et 499 nm. FO est la solution conservée au froid dans l'obscurité, AO la solution conservée à température ambiante toujours dans l'obscurité et AL la solution exposé à la lumière du soleil et à température ambiante.

Annexe 7 – Corrélation $\text{Alc} = A \cdot \ln(A_{591}) + b$ – Modes de Calculs

Calcul Via le pH

Constantes utilisées pour les calculs:

L_T (M)	ϵ_{592}^B (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	pK _L (M)	Fo _T (M)	pK _L (M)
1,00E-05	67800	3,89	4,00E-03	3,533

pH	H ⁺ (M)	OH ⁻ (M)	L ²⁻ (M)	Fo ⁻ (M)	Alc ₂ (mM)	A ₅₉₁
3	1,000E-03	1,000E-11	1,141E-06	9,066E-04	-9,223E-02	0,0774
3,1	7,943E-04	1,259E-11	1,395E-06	1,078E-03	2,852E-01	0,0946
3,2	6,310E-04	1,585E-11	1,696E-06	1,269E-03	6,395E-01	0,1150
3,3	5,012E-04	1,995E-11	2,045E-06	1,476E-03	9,769E-01	0,1386
3,4	3,981E-04	2,512E-11	2,445E-06	1,696E-03	1,300E+00	0,1658
3,5	3,162E-04	3,162E-11	2,895E-06	1,924E-03	1,611E+00	0,1963
3,6	2,512E-04	3,981E-11	3,390E-06	2,154E-03	1,906E+00	0,2298
3,7	1,995E-04	5,012E-11	3,923E-06	2,380E-03	2,184E+00	0,2660
3,8	1,585E-04	6,310E-11	4,484E-06	2,596E-03	2,442E+00	0,3040
3,9	1,259E-04	7,943E-11	5,058E-06	2,798E-03	2,677E+00	0,3429
4	1,000E-04	1,000E-10	5,630E-06	2,982E-03	2,888E+00	0,3817
4,1	7,943E-05	1,259E-10	6,186E-06	3,147E-03	3,074E+00	0,4194
4,2	6,310E-05	1,585E-10	6,712E-06	3,291E-03	3,235E+00	0,4551
4,3	5,012E-05	1,995E-10	7,199E-06	3,416E-03	3,373E+00	0,4881
4,4	3,981E-05	2,512E-10	7,639E-06	3,522E-03	3,489E+00	0,5179
4,5	3,162E-05	3,162E-10	8,029E-06	3,610E-03	3,587E+00	0,5444
4,6	2,512E-05	3,981E-10	8,368E-06	3,684E-03	3,667E+00	0,5674
4,7	1,995E-05	5,012E-10	8,659E-06	3,745E-03	3,734E+00	0,5871
4,8	1,585E-05	6,310E-10	8,905E-06	3,795E-03	3,788E+00	0,6037

Relations Utilisées Pour Le Calcul

Fixé	$10^{-\text{pH}}$ (B)	K_a/H^+ (C)	(2.49) (D)	(2.47) (E)	C+D+E-B	D. ϵ_{591}^B
------	--------------------------	-------------------------	---------------	---------------	---------	-----------------------

Calcul Via l'Alcalinité Spectrophotométrique

Constantes utilisées pour les calculs:

$F_{OT} / L_T (M)$	$\epsilon_{591,B} (L.mol^{-1}.cm^{-1})$	$pK_L (M)$	$F_{OT} (M)$	$pK_L (M)$
400	67800	3,89	4,00E-03	3,533
$\epsilon_{437,A} (L.mol^{-1}.cm^{-1})$		$\epsilon_{437,B} (L.mol^{-1}.cm^{-1})$	α_K	
21400		1220	0,4395	

A_{591}	A_{437}	R'	$H^+ (M)$	$OH^- (M)$	$L^{2-} (M)$	$Fe^- (M)$	$Alc_2 (mM)$	$Alc (ln)$	% Err.
0,100	0,184	1,842	7,45E-04	1,34E-11	1,47E-06	1,13E-03	0,387	0,343	12,021
0,150	0,169	1,129	4,53E-04	2,21E-11	2,21E-06	1,57E-03	1,119	1,115	0,328
0,175	0,162	0,925	3,70E-04	2,70E-11	2,58E-06	1,77E-03	1,400	1,409	-0,685
0,200	0,154	0,772	3,08E-04	3,25E-11	2,95E-06	1,95E-03	1,646	1,664	-1,079
0,225	0,147	0,653	2,59E-04	3,86E-11	3,32E-06	2,12E-03	1,866	1,888	-1,176
0,250	0,140	0,558	2,21E-04	4,53E-11	3,69E-06	2,28E-03	2,066	2,089	-1,121
0,275	0,132	0,481	1,89E-04	5,30E-11	4,06E-06	2,43E-03	2,248	2,271	-0,988
0,300	0,125	0,416	1,62E-04	6,16E-11	4,42E-06	2,57E-03	2,416	2,436	-0,820
0,325	0,117	0,361	1,40E-04	7,15E-11	4,79E-06	2,71E-03	2,572	2,589	-0,640
0,350	0,110	0,314	1,21E-04	8,28E-11	5,16E-06	2,83E-03	2,717	2,730	-0,462
0,375	0,102	0,273	1,04E-04	9,61E-11	5,53E-06	2,95E-03	2,853	2,862	-0,294
0,400	0,095	0,237	8,95E-05	1,12E-10	5,90E-06	3,06E-03	2,980	2,985	-0,139
0,425	0,088	0,206	7,67E-05	1,30E-10	6,27E-06	3,17E-03	3,100	3,100	-0,001
0,450	0,080	0,178	6,53E-05	1,53E-10	6,64E-06	3,27E-03	3,213	3,209	0,120
0,475	0,073	0,153	5,51E-05	1,82E-10	7,01E-06	3,37E-03	3,319	3,312	0,223
0,500	0,065	0,130	4,59E-05	2,18E-10	7,37E-06	3,46E-03	3,420	3,410	0,309
0,525	0,058	0,110	3,75E-05	2,66E-10	7,74E-06	3,55E-03	3,516	3,503	0,379
0,550	0,050	0,091	3,00E-05	3,34E-10	8,11E-06	3,63E-03	3,607	3,591	0,433
0,575	0,043	0,075	2,31E-05	4,33E-10	8,48E-06	3,71E-03	3,693	3,676	0,472
0,600	0,035	0,059	1,67E-05	5,97E-10	8,85E-06	3,78E-03	3,776	3,757	0,497

Relations Utilisées Pour Le Calcul

Fixé (2.35) (2.24) 10^{-pH} K_a/H^+ (2.49) (2.47) (2.64) (2.65)

Annexe 8 – Modélisation pH – Contribution à la Variance et Coefficients de Corrélation

pH - Contribution de chaque variable à la variance du résultat (%) en fonction de l'équation utilisée.

pH(1)	7	8,2	9,2
e ₁	0,0	0,0	0,0
e ₂	-19,2	-22,8	-24,1
e ₃	0,0	0,3	3,4
pK _{aCR}	78,6	75,8	39,4
R ₀	2,2	1,1	33,0
pH(2)			
e ₂	-19,2	-22,8	-22,6
e ₃	0,0	0,3	3,2
pK _{aCR}	78,6	75,6	36,5
R' ₀	-2,2	-1,3	-37,7
pH(3)			
e ₂	-19,0	-19,0	10,0
e ₄	0,0	0,6	7,8
pK _{aCR}	78,7	79,1	40,4
R' ₀	-2,2	-1,3	-41,8
pH(S)			
e ₂ ^(S)	-0,9	-0,9	-0,4
e ₄	0,0	0,8	8,7
pK _{aCR}	96,4	96,7	44,7
R' ₀	-2,7	-1,6	-46,2

pH - Coefficients de corrélation modélisés pour les équations en fonction de l'équation utilisée.

pH(1)	7	8,2	9,2
e ₁	-0,018	-0,003	-0,002
e ₂	-0,429	-0,469	-0,476
e ₃	0,002	0,050	0,179
pK _{aCR}	0,872	0,855	0,609
R ₀	0,149	0,101	0,557
pH(2)			
e ₂	-0,430	-0,469	-0,460
e ₃	0,002	0,050	0,174
pK _{aCR}	0,872	0,854	0,585
R' ₀	-0,146	-0,110	-0,595
pH(3)			
e ₂	-0,428	-0,428	-0,306
e ₄	0,004	0,077	0,272
pK _{aCR}	0,874	0,875	0,616
R' ₀	-0,146	-0,113	-0,627
pH(S)			
e ₂ ^(S)	-0,097	-0,097	-0,064
e ₄	0,005	0,086	0,2870
pK _{aCR}	0,979	0,980	0,650
R' ₀	-0,161	-0,125	-0,661

Annexe 9 – Modélisation Alc – Contribution à la Variance et Coefficients de Corrélation

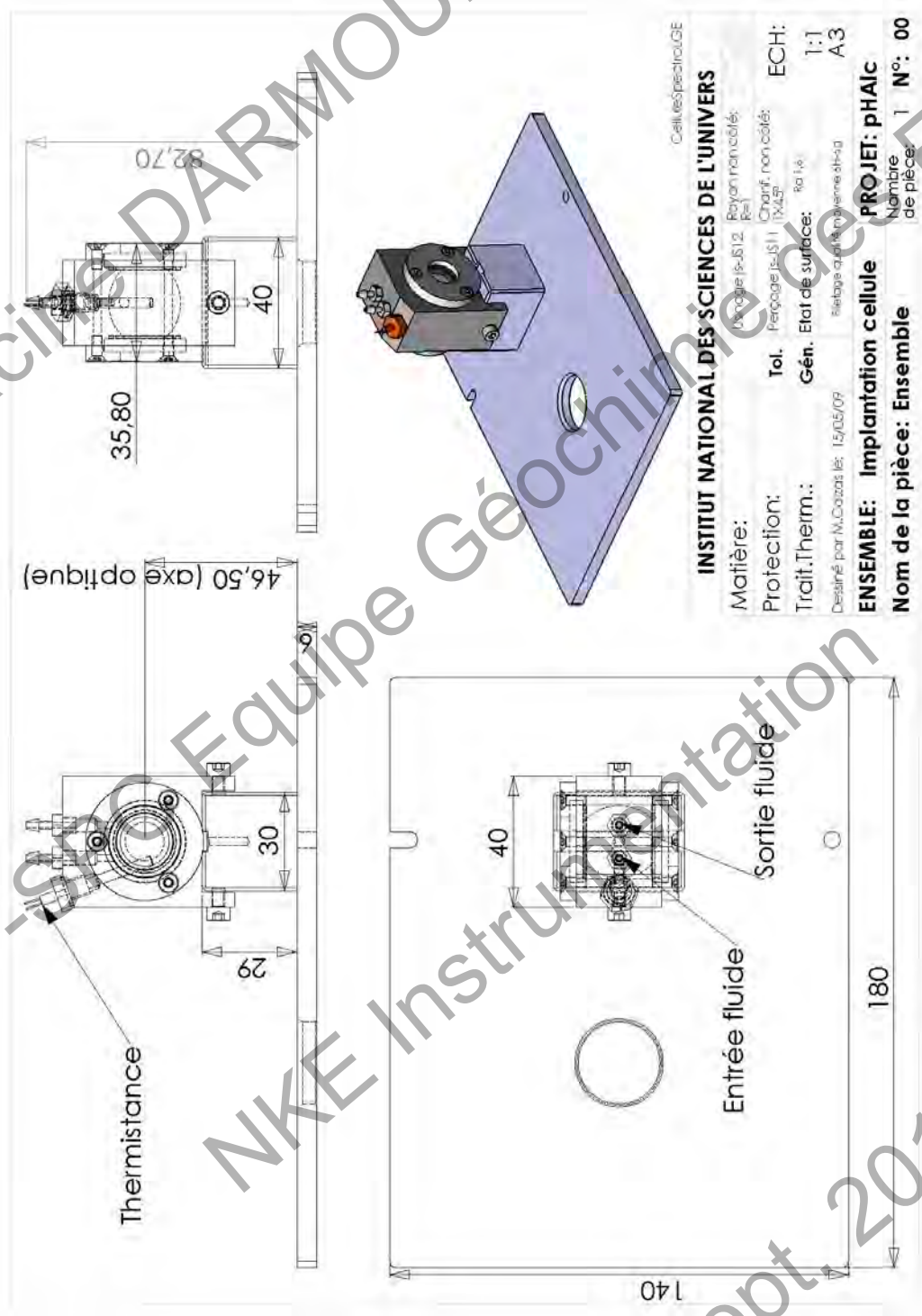
Alcalinité - Contribution de chaque variable à la variance (%)

Alc(1)	24%	49%	73%	97%
e ₁	-1,2	-0,2	0,0	0,0
e ₂	-10,6	-10,2	-7,0	-2,2
e ₃	0,1	0,2	0,8	2,4
R	19,4	9,7	33,1	81,1
pK _{BPB}	15,1	3,8	0,9	0,4
K _{BPB} /K _{HFO}	-53,4	-75,2	-56,8	-11,2
[HFO]	0,3	0,6	1,5	2,7
Alc(2)				
e ₂	-0,4	0,2	1,3	0,6
e ₃	0,0	0,0	-0,1	-0,7
R'	-0,6	0,2	5,7	23,4
pK _{BPB}	14,9	3,5	0,8	0,2
A ₅₉₁	18,1	8,3	6,0	16,1
B ₅₉₁	-7,0	-16,0	-32,8	-48,8
K _{BPB} /K _{HFO}	-58,8	-71,2	-52,1	-8,2
[HFO]	0,3	0,6	1,3	2,0
Alc(3)				
e ₂	-0,4	0,2	1,3	0,6
e ₄	0,0	0,0	-0,1	-0,8
R'	-0,6	0,2	5,7	23,4
pK _{BPB}	14,9	3,5	0,8	0,2
A ₅₉₁	18,1	8,3	6,0	16,1
B ₅₉₁	-7,0	-16,0	-32,8	-48,8
K _{BPB} /K _{HFO}	-58,8	-71,2	-52,1	-8,2
[HFO]	0,3	0,6	1,3	2,0
Alc(S)				
e ₂ ^(S)	-0,6	0,3	1,8	0,9
e ₄	1,2	2,2	3,5	4,5
R'	-18,3	-8,5	-28,1	-76,3
pK _{BPB}	14,5	3,4	0,8	0,4
S	10,3	16,8	16,1	5,2
K _{BPB} /K _{HFO}	-54,8	-68,2	-48,4	-10,3
[HFO]	0,3	0,6	1,3	2,5

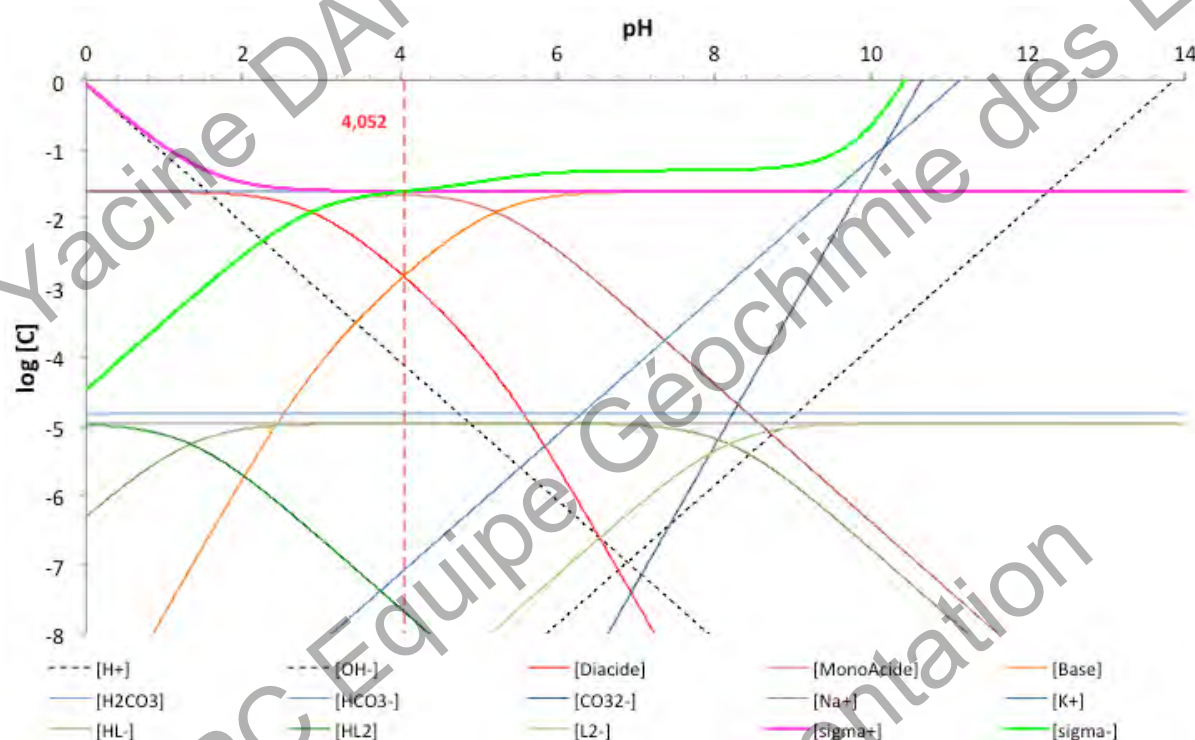
Alcalinité - Coefficients de corrélation modélisés pour les équations en fonction de l'équation utilisée.

Alc(1)	24%	49%	73%	97%
e_1	-0,107	-0,049	-0,021	-0,003
e_2	-0,316	-0,312	-0,257	-0,144
e_3	0,024	0,047	0,084	0,153
R	0,427	0,305	0,559	0,886
pK_{BPB}	0,375	0,190	0,093	0,061
K_{BPB}/K_{HFO}	-0,708	-0,850	-0,733	-0,329
[HFO]	0,051	0,078	0,117	0,164
Alc(2)				
e_2	-0,054	0,044	0,110	0,076
e_3	0,006	-0,005	-0,033	-0,082
R'	-0,073	0,040	0,230	0,468
pK_{BPB}	0,373	0,182	0,086	0,048
A_{591}	0,413	0,281	0,238	0,389
B_{591}	-0,258	-0,390	-0,556	-0,677
K_{BPB}/K_{HFO}	-0,746	-0,825	-0,701	-0,277
[HFO]	0,054	0,076	0,112	0,135
Alc(3)				
e_2	-0,054	0,043	0,104	0,061
e_4	0,006	-0,007	-0,035	-0,086
R'	-0,073	0,040	0,230	0,468
pK_{BPB}	0,373	0,182	0,086	0,048
A_{591}	0,414	0,281	0,238	0,390
B_{591}	-0,258	-0,390	-0,556	-0,678
K_{BPB}/K_{HFO}	-0,746	-0,825	-0,701	-0,277
[HFO]	0,054	0,076	0,112	0,135
Alc(S)				
$e_2^{(S)}$	-0,074	0,052	0,127	0,093
e_4	0,105	0,145	0,180	0,208
R'	-0,415	-0,284	-0,514	-0,856
pK_{BPB}	0,368	0,180	0,087	0,062
S	0,312	0,400	0,389	0,222
K_{BPB}/K_{HFO}	-0,718	-0,807	-0,674	-0,313
[HFO]	0,052	0,074	0,109	0,155

Annexe 10– Plans de la Cellule Adaptable sur le Spectrophotomètre
du Laboratoire



Annexe 11 – Diagramme de Sillen Pour le Calcul du Tampon pH 4



$L_T = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $I = 2,641 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $T = 20^\circ \text{ C}$
 Le système est considéré ouvert vis à vis de l'atmosphère

Annexe 12 – Alcalinités des solutions intermédiaires mesurées dans la Cuve classique, la CMA et les valeurs suite à la correction

	Alcalinité Théorique (μM) (Taux de Neutralisation de FOT)		
	1910 (~50%)	1910 (~50%)	1910 (~50%)
Cuve	949	1928	2909
	919	1925	2940
	922	1923	2943
	916	1914	2955
	886	1911	2987
	856	1893	3019
	852	1896	3020
	834	1889	3034
CMA	942	1927	2916
	941	1930	2915
	928	1922	2936
	922	1929	2940
	888	1908	2989
	864	1911	3006
	859	1902	3019
	834	1889	3034
Cuve (Corrigée)	1018	1944	2802
	1018	1944	2802
	1019	1949	2799
	1020	1944	2803
	1019	1951	2798
	1021	1948	2800
	1015	1949	2802
	1016	1953	2798

Annexe 13 – e_i mesurées pour le CR et le BPB en fonction de la température

ROUGE DE CESOL

T (°C)	e_1	e_2	e_3	e_4
10,24	0,0018	2,9241	0,0841	0,0288
20,25	0,0017	2,8894	0,0869	0,0301
30,20	0,0017	2,8347	0,0879	0,0310
39,95	0,0020	2,7918	0,0881	0,0315

BLEU DE BROMOPHENOL

T (°C)	e_1	e_2	e_3	e_4
10,24	0,0208	3,1067	0,0428	0,0138
20,25	0,0154	3,1755	0,0525	0,0165
30,20	0,0134	3,0693	0,0465	0,0151
39,95	0,0097	3,1977	0,0324	0,0102

Annexe 14 – Evaluation de la méthode – Etude 2 ; Alcalinités Théoriques et Mesurées (M)

STERILE

Mesurée	25%	50%	75%	90%
Jour 1	$1,0447.10^{-3}$	$2,0320.10^{-3}$	$3,0044.10^{-3}$	$3,5848.10^{-3}$
Jour 20	$9,9432.10^{-4}$	$1,9856.10^{-3}$	$3,0552.10^{-3}$	$3,7540.10^{-3}$
Jour 40	$9,8340.10^{-4}$	$2,0062.10^{-3}$	$3,0059.10^{-3}$	$3,6113.10^{-3}$
Jour 60	$9,9795.10^{-4}$	$2,0303.10^{-3}$	$3,0414.10^{-3}$	$3,6546.10^{-3}$
Théorique				
Jour 1	$9,9980.10^{-4}$	$2,0016.10^{-3}$	$3,0014.10^{-3}$	$3,6009.10^{-3}$
Jour 20	$1,0254.10^{-3}$	$2,0509.10^{-3}$	$3,0743.10^{-3}$	$3,6928.10^{-3}$
Jour 40	$1,0002.10^{-3}$	$2,0024.10^{-3}$	$3,0046.10^{-3}$	$3,6023.10^{-3}$
Jour 60	$1,0129.10^{-3}$	$2,0259.10^{-3}$	$3,0388.10^{-3}$	$3,6458.10^{-3}$

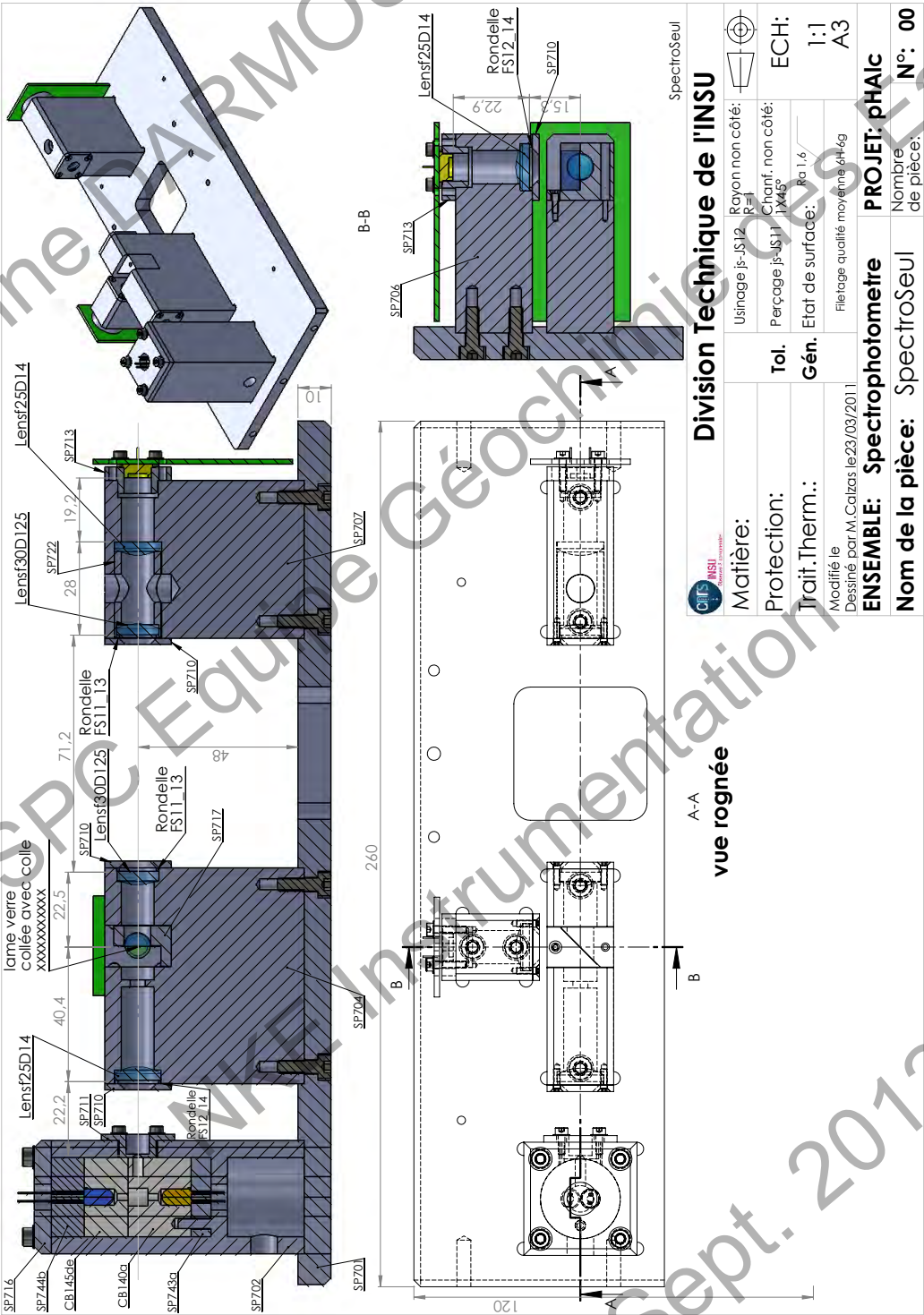
TEMPERATURE AMBIANTE

Mesurée	25%	50%	75%	90%
Jour 1	$1,0322.10^{-3}$	$1,8059.10^{-3}$	$2,9715.10^{-3}$	$3,5577.10^{-3}$
Jour 20	$9,4670.10^{-4}$	$2,0099.10^{-3}$	$3,0372.10^{-3}$	$3,7044.10^{-3}$
Jour 40	$9,8736.10^{-4}$	$1,9548.10^{-3}$	$3,0439.10^{-3}$	$3,6607.10^{-3}$
Jour 60	$9,5318.10^{-4}$	$1,9838.10^{-3}$	$3,0330.10^{-3}$	$3,6499.10^{-3}$
Théorique				
Jour 1	$9,9582.10^{-4}$	$1,9916.10^{-3}$	$2,9875.10^{-3}$	$3,6009.10^{-3}$
Jour 20	$1,0175.10^{-3}$	$2,0349.10^{-3}$	$3,0524.10^{-3}$	$3,6928.10^{-3}$
Jour 40	$1,0082.10^{-3}$	$2,0203.10^{-3}$	$3,0265.10^{-3}$	$3,6023.10^{-3}$
Jour 60	$1,0070.10^{-3}$	$2,0159.10^{-3}$	$3,0229.10^{-3}$	$3,6458.10^{-3}$

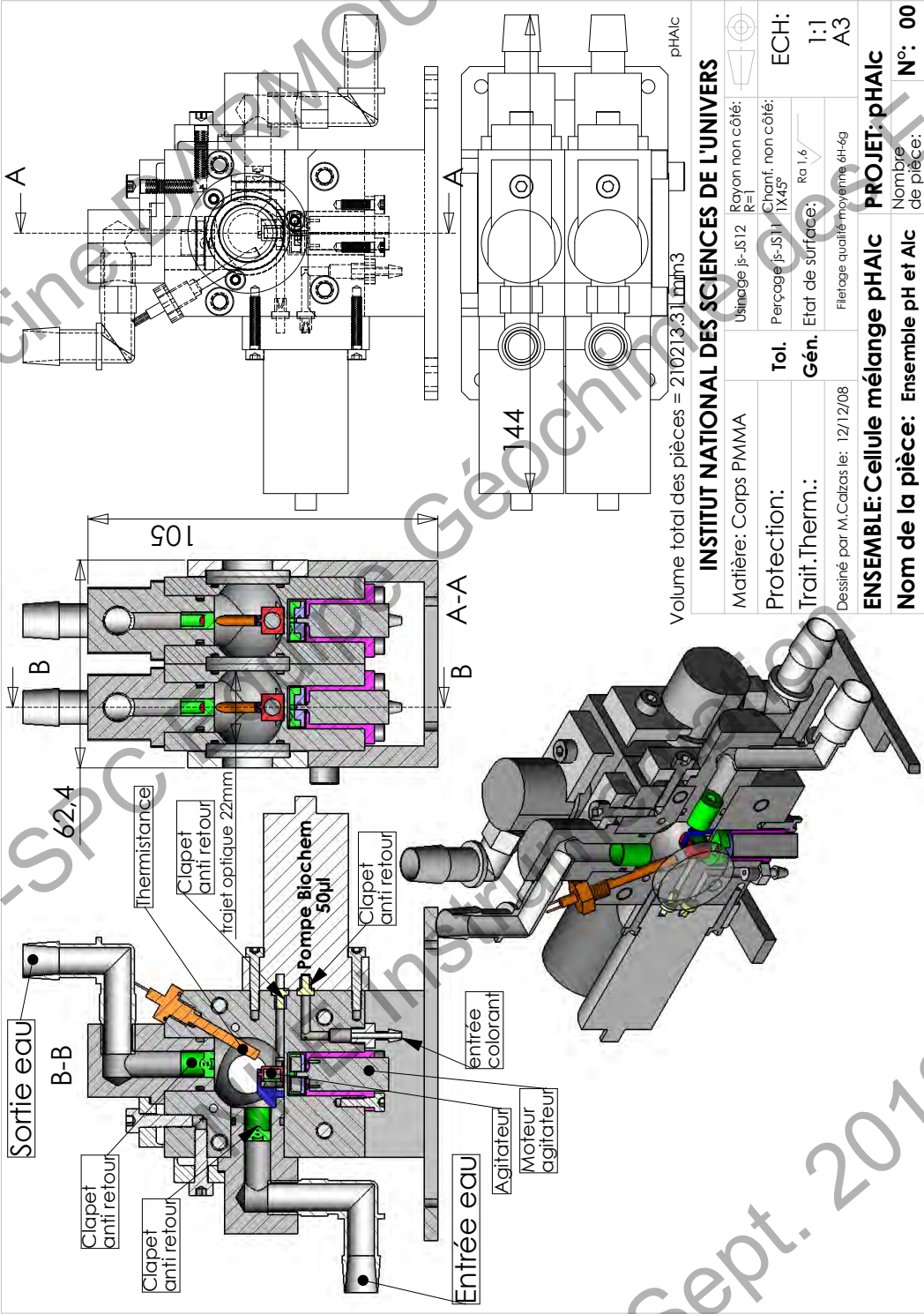
FROID

Mesurée	25%	50%	75%	90%
Jour 1	$1,0165.10^{-3}$	$1,9889.10^{-3}$	$2,9388.10^{-3}$	$3,5107.10^{-3}$
Jour 20	$1,0063.10^{-3}$	$1,8903.10^{-3}$	$2,9313.10^{-3}$	$3,5899.10^{-3}$
Jour 40	$9,9936.10^{-4}$	$1,9911.10^{-3}$	$2,9270.10^{-3}$	$3,5864.10^{-3}$
Jour 60	$1,0149.10^{-3}$	$2,0146.10^{-3}$	$2,9588.10^{-3}$	$3,6242.10^{-3}$
Théorique				
Jour 1	$9,7789.10^{-4}$	$1,9538.10^{-3}$	$2,9317.10^{-3}$	$3,5212.10^{-3}$
Jour 20	$9,8554.10^{-4}$	$1,9651.10^{-3}$	$2,9486.10^{-3}$	$3,5212.10^{-3}$
Jour 40	$9,9024.10^{-4}$	$1,9805.10^{-3}$	$2,9707.10^{-3}$	$3,5645.10^{-3}$
Jour 60	$1,0010.10^{-3}$	$2,0020.10^{-3}$	$3,0030.10^{-3}$	$3,6040.10^{-3}$

Annexe 15 – Spectrophotomètre du capteur - Vue d'Ensemble



Annexe 16 – Cellule de Mélange – Vue d’Ensemble



Annexe 17 – Liste des commandes discrètes pouvant être envoyées au capteur via l'émulateur de terminal (ATTY.exe)

PH_ALC : Spectro pH et Alcalinité / phalc08e du 18 Novembre 2011

A : Aide en ligne
 B : Mesure blanc alcalinité
 C : Mesure blanc pH
 D : Test Electrovanne eau et mesure courant
 E : 10 coups de micro-pompe alcalinité (1)
 F : Envoi dernier message alcalinité
 G : Envoi dernier message pH
 H : Mesure Humidité (voie 0)
 I : 1 coups de micro-pompe pH (2)
 J : 10 coups de micro-pompe pH (2)
 K : Pompe Eau et Electrovanne ON
 L : Pompe Eau et Electrovanne OFF
 ? : Pompe Eau et Electrovanne pendant 30s
 , : Changement du temps de pompage eau
 M : Macro commande mesure Alcalinité
 ! : Cycle complet mesure Alcalinité
 N : Macro commande mesure pH
 * : Cycle complet mesure pH
 O : Test Pompe eau et mesure courant
 P : 1 coups de micro-pompe alcalinité (1)
 Q : Agitateur alcalinité (1) ON
 R : Agitateur alcalinité (1) OFF
 S : Agitateur pH (2) ON
 T : Agitateur pH (2) OFF
 U : Allumage led 5 30 fois
 V : Version et nom du programme
 W : Allumage led 4 (575nm verte) 30 fois
 X : Allumage led 1 (810nm rouge) 30 fois
 Y : Allumage led 2 (596nm jaune) 30 fois
 Z : Allumage led 3 (434nm bleue) 30 fois
 0 : Test saisie d'un caractère
 1 : Test saisie d'une chaîne de caractères
 2 : Commutation ON/OFF Alim. analogique
 3 : Commutation ON/OFF Pompe eau
 4 : Commutation ON/OFF Electrovanne eau
 6 : Conversion Analogique numérique sur voie led5
 7 : Conversion Analogique numérique 4 voies optiques
 9 : Mesure température voie i (1-3)
 \$: Mesure optique voie i (1-5)
 : : Paramètres techniques (trame humidité, courants pompe et electrovanne)

Annexe 18 - Vérification Bruit Électriques et Bulles. Transmittances Mesurées

10 Mesures du Même Blanc (Vérification Bruit Electrique)

pH			Alcalinité		
T810	T572	T437	T810	T591	T434
5335	5491	5150	5333	5525	5146
5332	5492	5148	5333	5524	5150
5331	5493	5148	5331	5527	5148
5332	5492	5146	5334	5527	5149
5331	5491	5146	5333	5526	5148
5334	5492	5151	5332	5524	5150
5332	5495	5148	5335	5525	5149
5335	5497	5145	5335	5523	5149
5335	5495	5149	5333	5525	5148
5335	5493	5145	5333	5526	5148

10 Mesures Avec circulation entre les mesures (Vérification Bulles)

pH			Alcalinité		
T810	T572	T437	T810	T591	T434
5334	5498	3733	5336	5526	5148
5333	5496	3732	5335	5524	5152
5334	5496	3733	5333	5529	5150
5336	5497	3733	5333	5527	5150
5336	5498	3732	5334	5527	5148
5337	5497	3733	5332	5526	5153
5337	5496	3733	5334	5527	5149
5334	5494	3733	5334	5526	5152
5337	5496	3733	5330	5523	5151
5332	5495	3732	5333	5525	5150

Annexe 19 – Micro Pompes Biochem . Spécifications Constructeur

130SP SERIES MICRO-PUMP

For precise dispensing between 10 and 60µl and flow rates up to 7.2 ml/min

- Self-priming
- 10-60µl discrete dispense volumes
- Up to 7.2 ml/min maximum flow rate
- 1/4"-28 UNF threaded ports
- Most inert body material for harshest applications

The 130SP series Micro-Pumps are solenoid operated, with the operating mechanism isolated from the flow path by a diaphragm. Check valves situated at the inlet and outlet of the pump control the direction of flow. The combination of materials for each component can be selected to best suit your specific application.

Materials available for the wetted parts are:

- Body materials: PTFE, POM
- Diaphragm materials: PTFE, EPDM
- Check valve materials: EPDM, FKM, FFKM

130SP series options

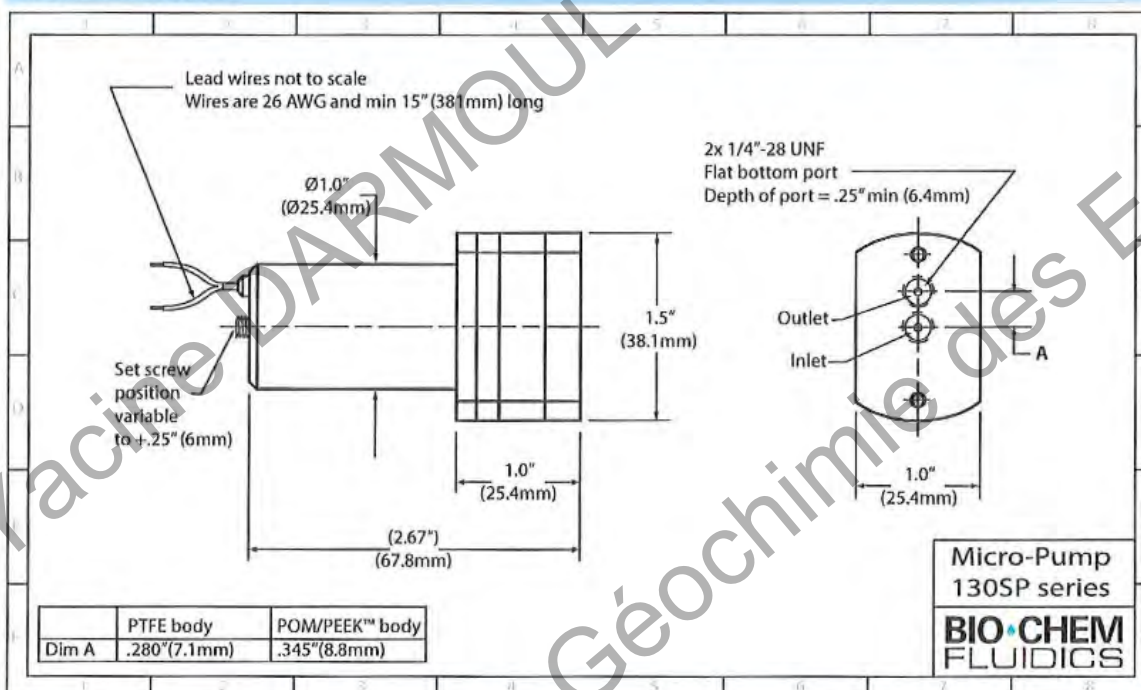
NOTE: For 24 VDC, replace 130SP12 with 130SP24 in any of the part numbers listed.

PART NO.	DISPENSE VOL (µL)	BODY MATERIAL	DIAPHRAGM MATERIAL	CHECK VALVE MATERIAL
12 VDC; 10µl dispense (Note: PTFE diaphragm for all 10 µl options)				
130SP1210-1TP	10	PTFE	PTFE	FFKM
130SP1210-6TV	10	POM	PTFE	FKM
130SP1210-6TE	10	POM	PTFE	EPDM
12 VDC; 20µl dispense				
130SP1220-1TP	20	PTFE	PTFE	FFKM
130SP1220-6TV	20	POM	PTFE	FKM
130SP1220-6EE	20	POM	EPDM	EPDM
12 VDC; 30µl dispense				
130SP1230-1TP	30	PTFE	PTFE	FFKM
130SP1230-6TV	30	POM	PTFE	FKM
130SP1230-6EE	30	POM	EPDM	EPDM
12 VDC; 40µl dispense				
130SP1240-1TP	40	PTFE	PTFE	FFKM
130SP1240-6TV	40	POM	PTFE	FKM
130SP1240-6EE	40	POM	EPDM	EPDM
12 VDC; 50µl dispense				
130SP1250-1TP	50	PTFE	PTFE	FFKM
130SP1250-6TV	50	POM	PTFE	FKM
130SP1250-6EE	50	POM	EPDM	EPDM
12 VDC; 60µl dispense				
130SP1260-6EE	60	POM	EPDM	EPDM

ARRANGEMENT



INSTALLATION DRAWING



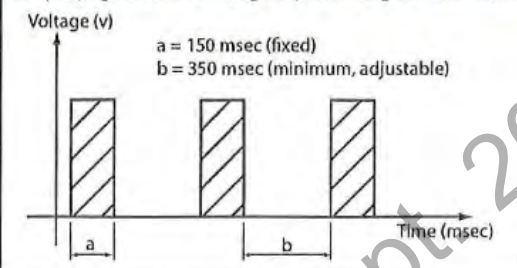
SPECIFICATIONS

130SP Volumetric Data						
Dispense Volume (µl)	10	20	30	40	50	60
Set-point accuracy	$\pm 4\%$	$\pm 4\%$	$\pm 3\%$	$\pm 3\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$
Repeatability	$\pm 3\%$	$\pm 3\%$	$\pm 3\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$
Max flow rate (µl/min)	1200	2400	3600	4800	6000	7200
Internal vol (µl)	105	105	105	105	105	105

130SP Electrical Data				130SP Cycle Rates		
Voltage	Power @ 70°F (21°C)	Current @ 70°F (21°C)	Effective continuous power @ max cycle rate	Min "on" time	Min "off" time	Max cycle rate
12 VDC	4.0 Watts	0.32 amps	1.2 Watts	150 msec	350 msec	2.0 Hz
24 VDC	4.0 Watts	0.16 amps	1.2 Watts			

Recommended tubing for 130SP	
Inlet & outlet, 1/32" (0.80mm) ID, hardwall tubing, PART NO. 008T16-080	

130SP Micro-Pumps can be cycled at up to 2 Hz. To maintain pumping precision the voltage "on" time should remain fixed - the pumping rate can be changed by increasing the "off" time.



Specifications (contd.)

Pressure range

To attain optimal dispense accuracy, pressure on both the inlet and the outlet side of the pump must be kept between ± 0.5 psi (0.035 bar) and 0 psi (equating to a head of ± 12 in / 30 cm of water). During the pump's up-stroke, suction is created on the inlet. Positive pressure is generated at the outlet during the down stroke. When the pump is not actuated, it will shut off flow as long as the pressure on the inlet does not exceed the maximum holding pressure. To ensure correct operation, pressure on the inlet side should never exceed 2 psi even when the pump is in the closed position. The check valves in the pump prevent fluid from flowing against the intended flow direction.

Valve Series	Inlet suction (priming w/air)	Inlet suction (after priming)	Outlet pressure
090SP	1 psi / 0.07 bar	3 psi / 0.20 bar	3 psi / 0.20 bar
120SP	2 psi / 0.15 bar	5 psi / 0.35 bar	5 psi / 0.35 bar
130SP	2 psi / 0.15 bar	5 psi / 0.35 bar	5 psi / 0.35 bar
150SP	2 psi / 0.15 bar	5 psi / 0.35 bar	5 psi / 0.35 bar

ON/OFF time

To operate the solenoid micro pumps, first place the rated voltage over the pump's coil (causing the intake stroke) and then turn the voltage off again (causing the output stroke). To achieve the optimal dispense accuracy, the pump must remain in the on and in the off position for a minimum amount of time. To operate the pumps at less than the maximum cycle rate, the on-time should remain unchanged and the off-time should be lengthened appropriately.

Valve Series	Minimum on time	Minimum off time	Maximum cycle rate
090SP	150 msec	350 msec	2.0 Hz
120SP	150 msec	350 msec	2.0 Hz
130SP	150 msec	350 msec	2.0 Hz
150SP	200 msec	400 msec	1.6 Hz

Valve Series and flow rate

Valve Series		Minimum setting	Maximum setting	Max flow rate
090SP	Dispense volume:	8 μ l	8 μ l	1.0 ml / min
	Set-point accuracy:	+/- 25%	+/- 25%	
	Repeatability:	+/- 5%	+/- 5%	
120SP	Dispense volume:	10 μ l	60 μ l	7.2 ml / min
	Set-point accuracy:	+/- 4%	+/- 2%	
	Repeatability:	+/- 3%	+/- 1%	
130SP & 120SP w/PTFE dia.	Dispense volume:	10 μ l	50 μ l	6.0 ml / min
	Set-point accuracy:	+/- 5%	+/- 5%	
	Repeatability:	+/- 3%	+/- 1%	
150SP	Dispense volume:	100 μ l	250 μ l	25 ml / min
	Set-point accuracy:	+/- 5%	+/- 3%	
	Repeatability:	+/- 1%	+/- 0.5%	

Annexe 20 – Comparaisons des concentrations théoriques et des concentrations « Mesurées » pour le CR et le BPB.

Rouge de Crésol

Conc. Théorique (μM)	Conc. Mesurée par A_{575} (μM)	Conc. Mesurée par A_{435} (μM)
0,2	0,3	0,2
0,3	0,5	0,4
0,5	0,7	0,6
0,7	0,9	0,8
0,9	1,1	1,0
1,0	1,4	1,1
1,2	1,5	1,3
1,4	1,7	1,5
1,5	1,9	1,7
1,7	2,1	1,9
3,4	4,1	3,8
5,1	6,1	5,6
6,8	8,1	7,6

Bleu de Bromophénol (dans CWA)

Conc. Théorique (μM)	Conc. Mesurée par A_{592} (μM)	Conc. Mesurée par A_{435} (μM)
0,4	0,4	0,4
0,9	0,9	
1,3	1,4	1,2
1,7	1,8	1,6
2,1	2,2	2,0
2,6	2,7	2,4
3,0	3,1	2,8
3,4	3,5	3,2
3,9	3,9	3,5
4,3	4,3	4,0
8,6	8,4	8,3
12,9	12,4	12,0

Annexe 21 – PeliCase 1630 - Spécifications



PELICASE 1630



- Résistante aux chocs, étanche à l'eau et à la poussière
- Coque en copolymère polypropylène
- Fermetures en ABS à double action, ouverture facile
- Valve d'équilibrage automatique de pression d'air. Corps : ABS. Membrane : 3 micron hydrophobic non-woven PET. Joint : neoprene 'O'-ring 70 shore nitrile
- Passages de cadenas en acier inoxydable
- Poignée extensible/rétractable
- 2 poignées latérales rabattables surdimensionnées
- 4 roulettes solides en polyuréthane avec roulements à billes en acier inoxydable
- Bloc de mousse prédécoupée dans la base et mousse alvéolée dans le couvercle (0,20 Kg/M3 polyuréthane)
- Garantie à vie sans conditions par le fabricant

Références	Désignation
PC1630	Valise 1630 avec mousse prédécoupée
PCE1630	Valise 1630 vide
PCWD1634	Valise 1630 avec kit de cloisons mobiles
PCB1639	Pochette de couvercle pour valise 1630
PCF1631	Bloc de mousse pour valise 1630
PCD1635	Kit de cloisons mobiles pour valise 1630
PCC1506	Cadenas PELICASE
PCC1506TSA	Cadenas TSA PELICASE
PCZDESSICANT	Dessicant PELICASE



PCWD1634 + PCB1639



Noir

Dimensions extérieures (L x l x H)		Dimensions intérieures (L x l x H)
795 x 615 x 444 mm		730 x 552 x 384 mm
Profondeur couvercle	Profondeur base	Profondeur totale
73 mm	311 mm	384 mm
Poids avec mousse	Poids sans mousse	Flottabilité maximale
16,67 Kg	14,35 Kg	158,76 Kg
Plage de température		
-23 / 99°		
Certifications		
• IP67 • Def Stan 81-41/STANAG 4280 •		



1775 route de Nîmes – 30560 Saint Hilaire de Brethmas
Tél : +33 (0)4 66 61 03 03 - Fax : +33 (0)4 66 61 03 04 - web : www.cpfrance.com - mail : contact@cpfrance.com

Annexe 22 – APASCH Calibration pH –Données Complémentaires

1) Absorbances Mesurées (Corrigées de A_{810} et normalisée à 1cm) et Rapports d'Absorbances Associés

1 cp : [CR] = 4298 μM

[CR] (μM)	A'_{435}	A'_{575}	R	R'
pH 4	0,0811 (0,0006)	0,0002 (0,0002)	0,0026 (0,0012)	477,7662 (233,7828)
pH 7	0,0743 (0,0007)	0,0170 (0,0002)	0,2292 (0,0013)	4,3628 (0,0249)
pH 8,2	0,0346 (0,0004)	0,1342 (0,0006)	3,8772 (0,0170)	0,2579 (0,0011)
pH 9,18	0,0145 (0,0010)	0,1915 (0,0015)	13,2474 (0,3636)	0,0755 (0,0021)
pH 12	0,0057 (0,0002)	0,2153 (0,0016)	37,5311 (0,6740)	0,0267 (0,0005)

2 cp : [CR] = 8558 μM

[CR] (μM)	A'_{435}	A'_{575}	R	R'
pH 4	0,1600 (0,0005)	0,0004 (0,0002)	0,0027 (0,0007)	406,8610 (141,9316)
pH 7	0,1477 (0,0006)	0,0341 (0,0003)	0,2306 (0,0009)	4,3361 (0,0164)
pH 8,2	0,0687 (0,0006)	0,2646 (0,0012)	3,8497 (0,0099)	0,2598 (0,0007)
pH 9,18	0,0283 (0,0009)	0,3727 (0,0018)	13,1848 (0,1823)	0,0759 (0,0010)
pH 12	0,0111 (0,0003)	0,4193 (0,0022)	37,7945 (0,4276)	0,0265 (0,0003)

3 cp : [CR] = 12819 μ M

[CR] (μ M)	A' ₄₃₅	A' ₅₇₅	R	R'
pH 4	0,2373 (0,0008)	0,0007 (0,0003)	0,0029 (0,0005)	355,0742 (64,3243)
pH 7	0,2197 (0,0008)	0,0509 (0,0004)	0,2316 (0,0008)	4,3179 (0,0156)
pH 8,2	0,1022 (0,0005)	0,3900 (0,0010)	3,8169 (0,0061)	0,2620 (0,0004)
pH 9,18	0,0419 (0,0008)	0,5428 (0,0016)	12,9687 (0,1082)	0,0771 (0,0006)
pH 12	0,0164 (0,0002)	0,6081 (0,0029)	37,1445 (0,1598)	0,0269 (0,0001)

4 cp : [CR] = 17080 μ M

[CR] (μ M)	A' ₄₃₅	A' ₅₇₅	R	R'
pH 4	0,3129 (0,0007)	0,0009 (0,0002)	0,0030 (0,0003)	339,5054 (31,0066)
pH 7	0,2905 (0,0008)	0,0676 (0,0004)	0,2328 (0,0007)	4,2962 (0,0125)
pH 8,2	0,1352 (0,0007)	0,5101 (0,0012)	3,7720 (0,0060)	0,2651 (0,0004)
pH 9,18	0,0552 (0,0008)	0,6969 (0,0026)	12,6228 (0,0743)	0,0792 (0,0005)
pH 12	0,0214 (0,0003)	0,7732 (0,0042)	36,0603 (0,2353)	0,0277 (0,0002)

2) Coefficients d'extinction Molaire du CR en fonction
de sa concentration dans la cellule

[CR] (μM)	eps(435,A)	eps(575,A)	eps(435,B)	eps(575,B)
4298 (1 cp)	18860 (63)	49 (22)	1335 (26)	50091 (165)
8558 (2 cp)	18690 (29)	50 (12)	1297 (16)	48996 (117)
12819 (3 cp)	18512 (29)	54 (10)	1277 (6)	47440 (102)
17080 (4 cp)	18318 (19)	54 (5)	1256 (8)	45272 (113)
MOY	18595 (35)	52 (12)	1291 (14)	47950 (124)

Annexe 23 – MAC-2 Données Calibration Préliminaire Alcalinité

Rapports des coefficients d'extinction molaire du BPB calculés

ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
0,004	3,178	0,066	0,021

Alcalinité Calculée

	Alc (Gran)	Alc ₂ (APASCH)	Erreur Relative (%)
« 2 mM »	2123	1481	30,2
« 3 mM »	3203	2662	16,9
Evian*	2988	2759	7,7

Annexe 24 – Préparation de MAC-3 - Données Complémentaires

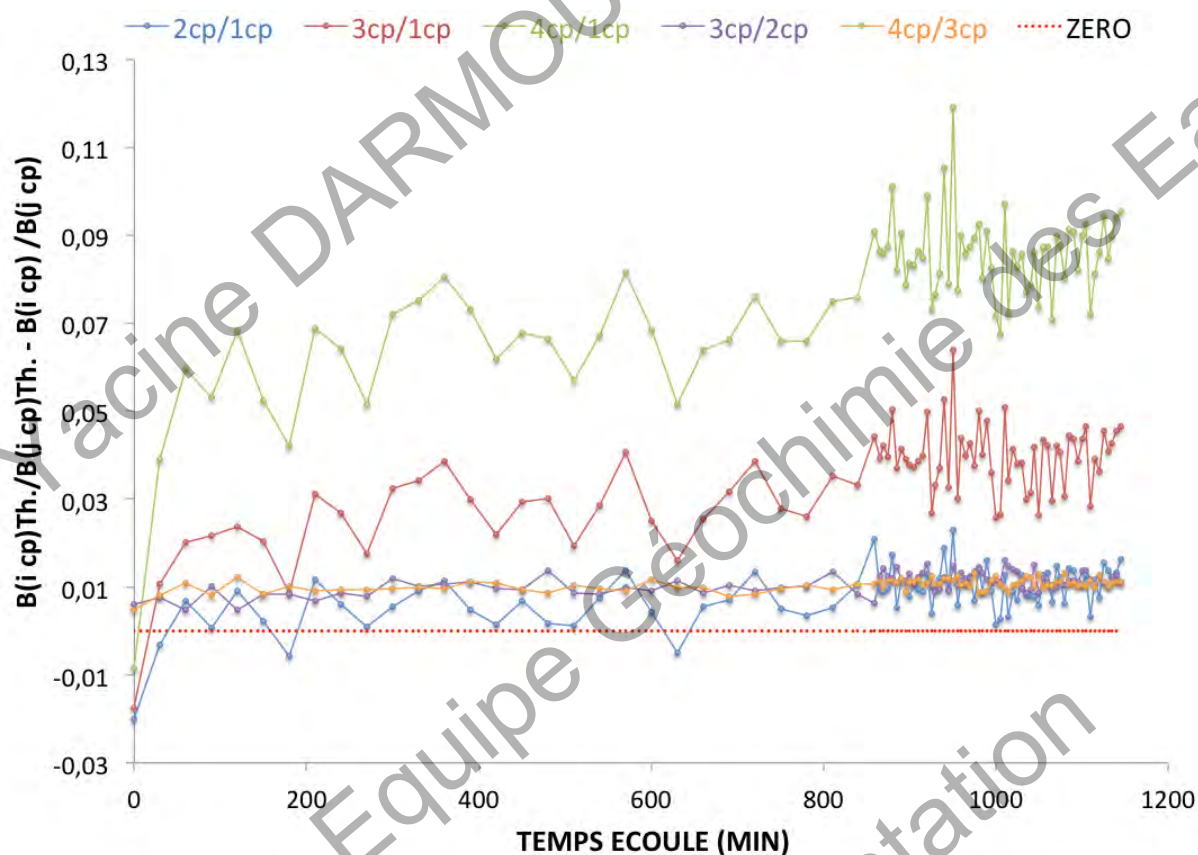
1) Calibration Alcalinité – Absorbances

	A'_{435}	A'_{592}
« Acide »	0,1199	0,0028
« 0 Neutral. »	0,1075	0,0383
« 1 mM »	0,0982	0,0662
« 2 mM »	0,0817	0,1125
« 3 mM »	0,0611	0,1832
« 4 mM »	0,0279	0,2792
Basique	0,0061	0,3304

2) Expérience « Evian* 24 H – Déclinaisons pH

Heure	R'0	pH(1)	pH(2)	pH(3b)	pH(Sb)
03:30:35	2,3726	7,4826	7,4855	7,4855	7,4839
04:00:35	2,3227	7,4920	7,4948	7,4948	7,4932
04:30:35	2,2895	7,4983	7,5011	7,5011	7,4996
05:00:35	2,2205	7,5119	7,5146	7,5146	7,5130
05:30:35	2,1512	7,5259	7,5285	7,5285	7,5270

Annexe 25 – Répétabilité des pompes pH – Evian* 24H



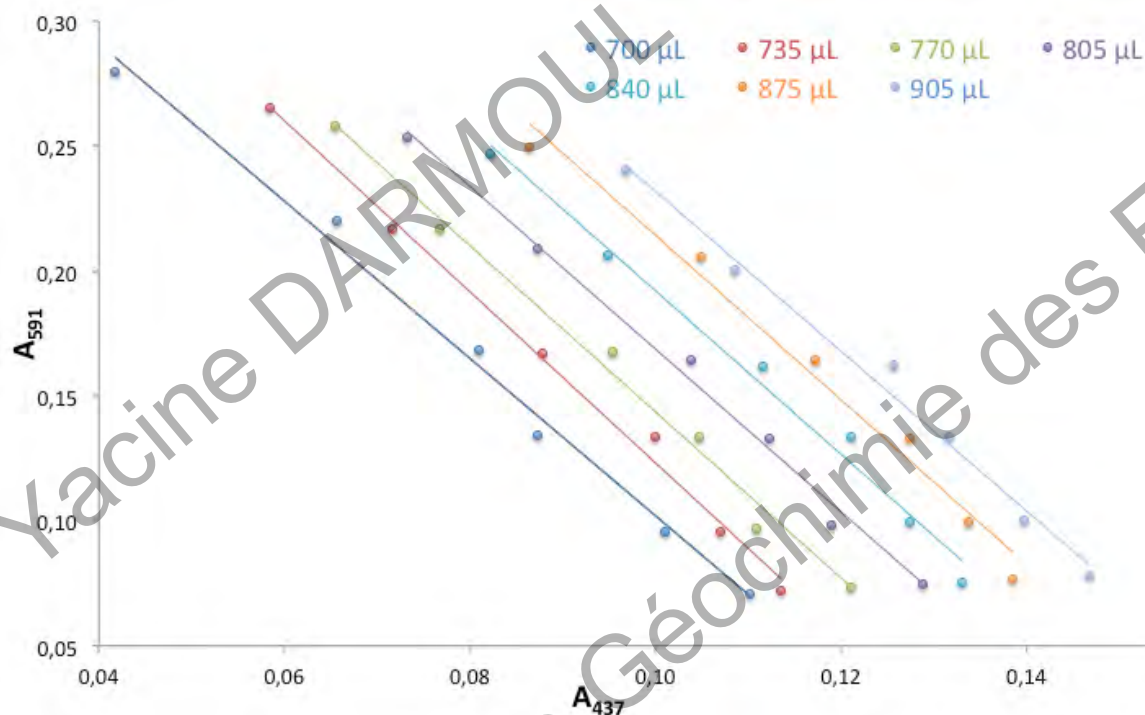
	2cp/1cp	3cp/1cp	4cp/1cp	3cp/2cp	4cp/3cp
Rapport théorique	1.991	2.983	3.974	1.498	1.332
Rapport calculé	1.983	2.948	3.896	1.487	1.322
Différence Moyenne	0.009 (0.006)	0.035 (0.011)	0.078 (0.017)	0.011 (0.002)	0.01 (0.001)
Erreur relative à la valeur théorique (%)	0.12	0.79	1.55	0.58	0.69

Annexe 26 – Expérience Ajouts Croissants de CWA

Modélisation (Copie d'Ecran)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1														
2	eps(437,J)	18680 S		-3,275	S Fo	0,117702								
3	eps(591,B)	58025 e2		3,1063	SL	2,0000E-04								
4	eps(437,B)	826 e3		0,0442	"B591"	11,605								
5	eps(591,J)	43 e4		0,0142	S Fo/B591	1,0142E-02								
6														
7	ALC =1e-3M													
8	V délivré (µL)	dilution	S Fo dil	S In dil	pH	Fo	In	Hin	H	Alc1	dil	Alc2	A591	A437
9	700	0,034	3,980E-03	6,8E-06	3,31	1,454E-03	1,4E-06	5,3E-06	4,90E-04	9,655E-04	1,035	9,993E-04	0,0832	0,1007
10	735	0,035	4,172E-03	7,1E-06	3,269	1,477E-03	1,4E-06	5,6E-06	5,14E-04	9,649E-04	1,037	1,000E-03	0,0840	0,1066
11	770	0,037	4,364E-03	7,4E-06	3,269	1,500E-03	1,5E-06	6,0E-06	5,38E-04	9,628E-04	1,039	9,998E-04	0,0846	0,1125
12	805	0,039	4,554E-03	7,7E-06	3,25	1,520E-03	1,5E-06	6,3E-06	5,62E-04	9,596E-04	1,040	9,982E-04	0,0853	0,1183
13	840	0,040	4,744E-03	8,1E-06	3,233	1,543E-03	1,5E-06	6,6E-06	5,85E-04	9,596E-04	1,042	9,999E-04	0,0860	0,1241
14	875	0,042	4,934E-03	8,4E-06	3,217	1,565E-03	1,5E-06	6,9E-06	6,07E-04	9,596E-04	1,044	1,002E-03	0,0868	0,1299
15	905	0,043	5,095E-03	8,7E-06	3,204	1,583E-03	1,5E-06	7,2E-06	6,25E-04	9,597E-04	1,045	1,003E-03	0,0875	0,1348
16	ALC =1,5e-3M													
17	V délivré (µL)	dilution	S Fo dil	S In dil	pH	Fo	In	Hin	H	Alc1	dil	Alc2	A591	A437
18	700	0,034	3,980E-03	6,8E-06	3,463	1,791E-03	1,9E-06	4,9E-06	3,44E-04	1,449E-03	1,035	1,500E-03	0,1086	0,0929
19	735	0,035	4,172E-03	7,1E-06	3,435	1,812E-03	1,9E-06	5,2E-06	3,67E-04	1,446E-03	1,037	1,499E-03	0,1087	0,0990
20	770	0,037	4,364E-03	7,4E-06	3,409	1,831E-03	1,9E-06	5,5E-06	3,90E-04	1,443E-03	1,039	1,498E-03	0,1087	0,1051
21	805	0,039	4,554E-03	7,7E-06	3,386	1,852E-03	1,9E-06	5,9E-06	4,11E-04	1,443E-03	1,040	1,501E-03	0,1090	0,1110
22	840	0,040	4,744E-03	8,1E-06	3,364	1,872E-03	1,9E-06	6,2E-06	4,33E-04	1,441E-03	1,042	1,502E-03	0,1093	0,1170
23	875	0,042	4,934E-03	8,4E-06	3,343	1,890E-03	1,9E-06	6,5E-06	4,54E-04	1,438E-03	1,044	1,501E-03	0,1095	0,1229
24	905	0,043	5,095E-03	8,7E-06	3,326	1,905E-03	1,9E-06	6,8E-06	4,72E-04	1,435E-03	1,045	1,500E-03	0,1097	0,1280
25	ALC =2e-3M													
26	V délivré (µL)	dilution	S Fo dil	S In dil	pH	Fo	In	Hin	H	Alc1	dil	Alc2	A591	A437
27	700	0,034	3,980E-03	6,8E-06	3,627	2,166E-03	2,4E-06	4,3E-06	2,36E-04	1,932E-03	1,035	2,000E-03	0,1406	0,0831
28	735	0,035	4,172E-03	7,1E-06	3,591	2,185E-03	2,4E-06	4,7E-06	2,56E-04	1,930E-03	1,037	2,001E-03	0,1397	0,0895
29	770	0,037	4,364E-03	7,4E-06	3,558	2,202E-03	2,4E-06	5,0E-06	2,77E-04	1,928E-03	1,039	2,002E-03	0,1388	0,0958
30	805	0,039	4,554E-03	7,7E-06	3,527	2,217E-03	2,4E-06	5,4E-06	2,97E-04	1,922E-03	1,040	1,999E-03	0,1380	0,1021
31	840	0,040	4,744E-03	8,1E-06	3,499	2,233E-03	2,4E-06	5,7E-06	3,17E-04	1,918E-03	1,042	1,999E-03	0,1374	0,1083
32	875	0,042	4,934E-03	8,4E-06	3,473	2,249E-03	2,4E-06	6,0E-06	3,37E-04	1,915E-03	1,044	1,998E-03	0,1369	0,1145
33	905	0,043	5,095E-03	8,7E-06	3,453	2,264E-03	2,4E-06	6,3E-06	3,52E-04	1,914E-03	1,045	2,001E-03	0,1368	0,1196
34	ALC =2,5e-3M													
35	V délivré (µL)	dilution	S Fo dil	S In dil	pH	Fo	In	Hin	H	Alc1	dil	Alc2	A591	A437
36	700	0,034	3,980E-03	6,8E-06	3,809	2,567E-03	3,1E-06	3,7E-06	1,55E-04	2,414E-03	1,035	2,499E-03	0,1802	0,0709
37	735	0,035	4,172E-03	7,1E-06	3,761	2,583E-03	3,1E-06	4,0E-06	1,73E-04	2,413E-03	1,037	2,501E-03	0,1777	0,0778
38	770	0,037	4,364E-03	7,4E-06	3,717	2,596E-03	3,0E-06	4,4E-06	1,92E-04	2,407E-03	1,039	2,500E-03	0,1752	0,0846
39	805	0,039	4,554E-03	7,7E-06	3,678	2,610E-03	3,0E-06	4,8E-06	2,10E-04	2,403E-03	1,040	2,500E-03	0,1732	0,0913
40	840	0,040	4,744E-03	8,1E-06	3,643	2,625E-03	3,0E-06	5,1E-06	2,28E-04	2,401E-03	1,042	2,501E-03	0,1716	0,0978
41	875	0,042	4,934E-03	8,4E-06	3,61	2,637E-03	2,9E-06	5,5E-06	2,45E-04	2,394E-03	1,044	2,499E-03	0,1700	0,1043
42	905	0,043	5,095E-03	8,7E-06	3,585	2,650E-03	2,9E-06	5,7E-06	2,60E-04	2,393E-03	1,045	2,502E-03	0,1690	0,1097

Corrélations montrant une pente S très stable pour les différents ajouts



Annexe 27 – Calibration Avant le Déploiement Bougival

pH : Paramètres optiques du CR (sel de sodium)

	eps(435,A)	eps(572,A)	eps(435,B)	eps(572,B)
1CP	20212	138	1705	54121
2CP	19998	80	1619	52840
3CP	19800	68	1568	50895
MOY	20003	96	1631	52619

	e ₁	e ₂	e ₃	e ₄
1CP	0.0068	2.6777	0.0844	0.0315
2CP	0.0040	2.6422	0.0810	0.0306
3CP	0.0035	2.5705	0.0792	0.0308
MOY	0.0048	2.6301	0.0815	0.0310

	S	e ₄ ^G	e ₂ ^(S)
1CP	-2.9092	0.0315	2.6649
2CP	-2.8644	0.0306	2.6333
3CP	-2.7867	0.0308	2.5664
MOY	-2.8534	0.0310	2.6215

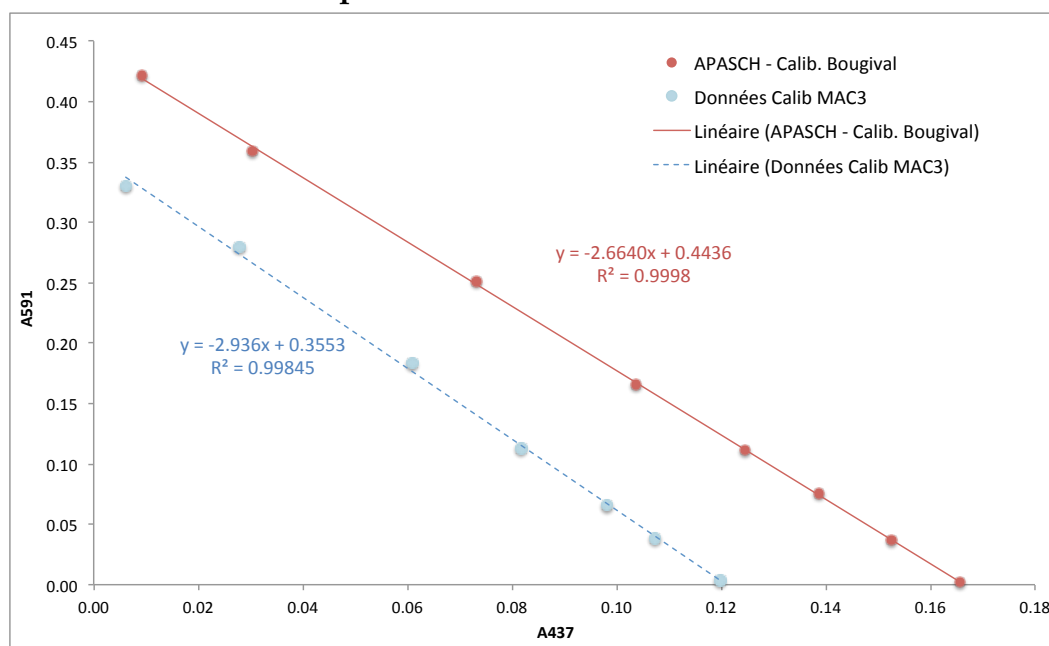
Alc : Paramètres optiques du BPB

eps(435,A)	eps(592,A)	eps(435,B)	eps(592,B)
18009	262	1019	45857

e ₁	e ₂	e ₃	e ₄
0,0145	2,5464	0,0566	0,0222

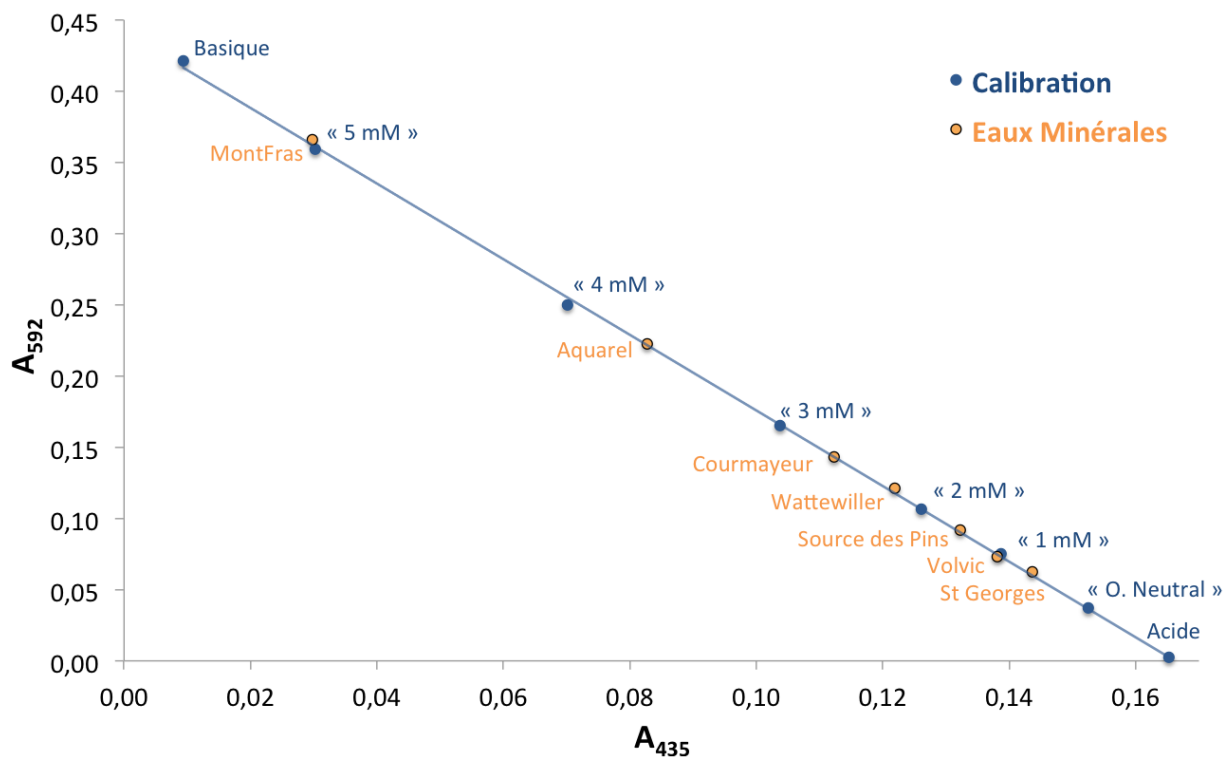
S	A _{592(B)}	e ₂ ^(S)
-2,6551	0,4210	2,5072

Alc : Comparaison des données de calibrations



Recalcul des Alcalinités de la Gamme

	Alc Gran (μM)	Alc APASCH (μM)
« 1mM »	1280	987
« 2mM »	2039	1973
« 3mM »	3049	3034
« 4mM »	4019	3987
« 5mM »	4943	4979



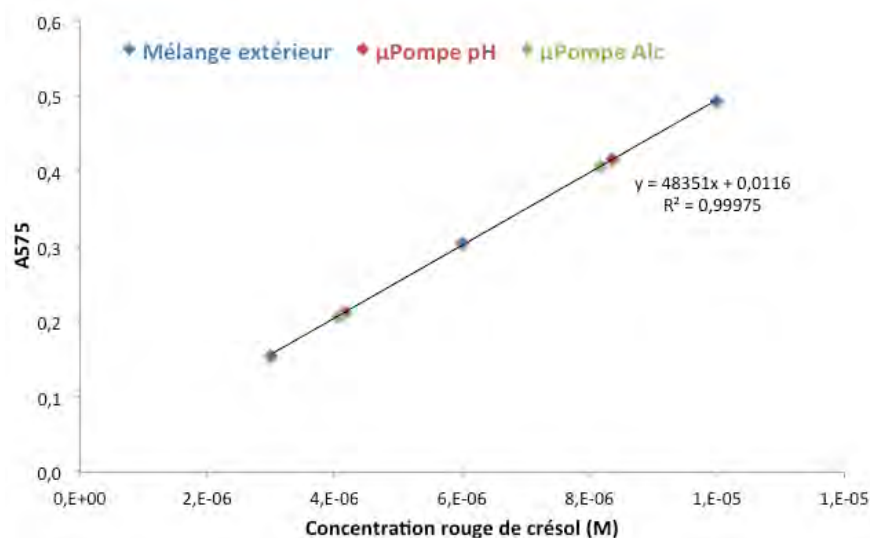
Annexe 28 – Détermination du volume des pompes via la mesure spectrophotométrique

Le principe réside dans l'utilisation d'un étalonnage externe : concentration CR ; absorbance (en l'occurrence, $A_{572(B)}$, NaOH 0,01M utilisé comme échantillon).

Trois solutions de concentration croissante sont préparées « à la main » (pipette, fiole) afin d'être certain de leur concentration et constituent la gamme d'étalonnage. Dans un second temps avec la même solution de CR, des coups de pompe sont injectés. La mesure de $A_{572(B)}$ permettra de remonter à la concentration de CR présente dans la cellule en utilisant la droite d'étalonnage. Connaissant le volume de cette dernière précisément (6300 μL), il est aisé de déduire le volume injecté.

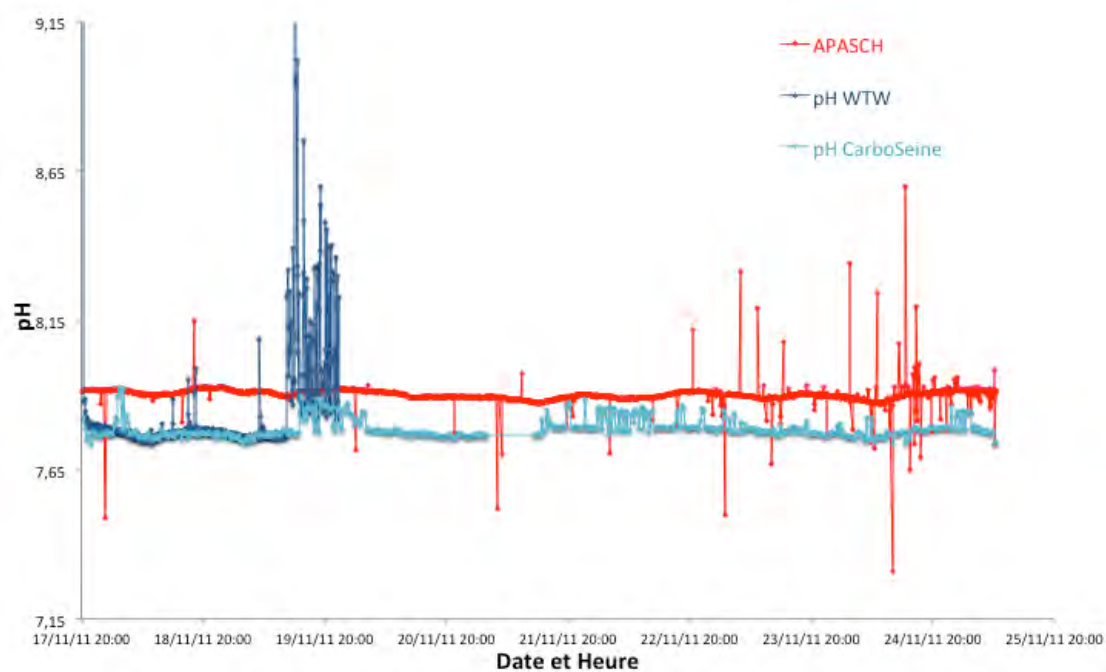
Mélange Extérieur			
Conc. CR (μM)	$A_{575(B)}$	Pente	OO
3	0,1548	48351	0,0116
6	0,3048		
10	0,4937		

Pompe pH	$A_{575(B)}$	Conc calc. (M)	Vol. injecté (μL)	vol 1cp moyen (μL)
1 cp	0,2128	$4,16107 \cdot 10^{-6}$	52,4	
2 cp	0,4158	$8,36032 \cdot 10^{-6}$	105,3	52,5
Pompe Alc				
1 cp	0,2082	$4,06669 \cdot 10^{-6}$	51,2	
2 cp	0,4067	$8,17155 \cdot 10^{-6}$	103,0	51,4

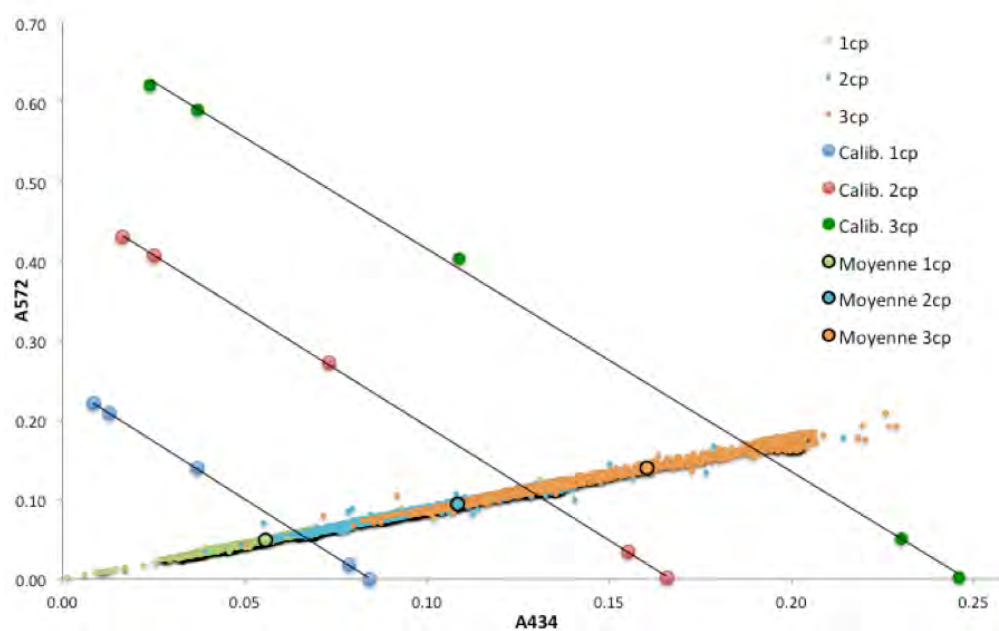


Annexe 29 – Déploiement à Bougival

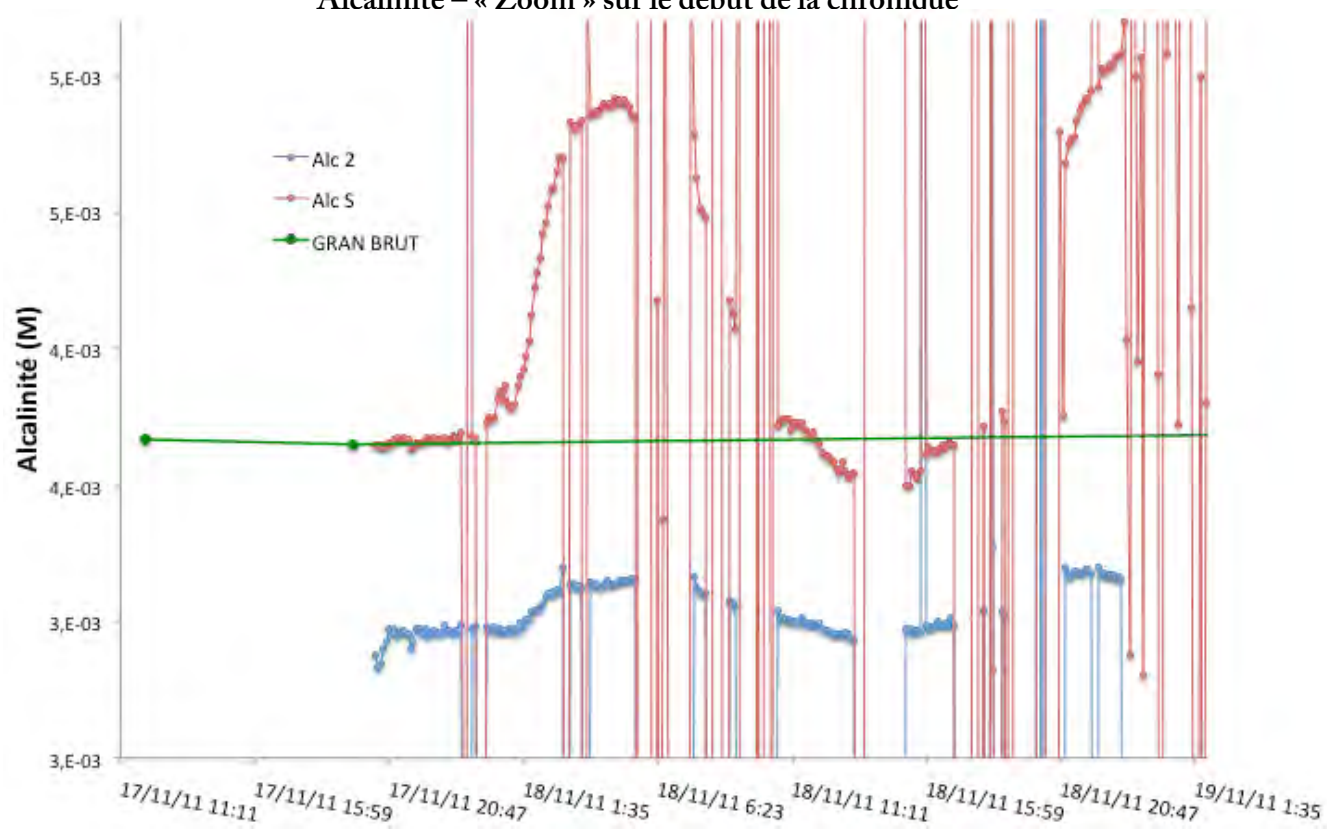
Chronique pH



pH – Comparaison aux données de calibration



Alcalinité – « Zoom » sur le début de la chronique



Annexe 30 – Plans de la version finale et industrielle du capteur

