



PROJET

Métrologie pour la salinité et l'acidification de l'océan (JRP* ENV 05)

LABORATOIRE	LNE	
ANNEE DE LANCEMENT DU PROJET	2011	
DOMAINE	Environnement	
INTERESSANT POUR	Océanographes	

OBJECTIFS

Fournir les outils nécessaires pour renforcer les concepts métrologiques utilisés en océanographie et améliorer ainsi la qualité de la surveillance des océans (pH, conductivité, composition de l'eau de mer)

RÉSUMÉ ET PREMIERS RÉSULTATS

En absorbant près d'un tiers du CO_2 , les océans jouent un rôle primordial dans le contrôle climatique de notre planète. **L'accumulation du CO_2 dans les océans entraîne cependant une diminution du pH de l'eau de mer**, phénomène connu sous le nom « d'acidification des océans ». Des études récentes de simulation numérique ont par exemple mis en évidence une baisse du pH à la surface de la mer d'environ 0,1 par rapport à l'année 1750, entraînant une **modification de l'équilibre du système « carbonates » dans les eaux de mer**. Ce phénomène a des conséquences écologiques majeures et s'accélère avec le temps, justifiant un intérêt croissant pour l'étude du pH pour la recherche océanographique.

Les valeurs du pH de l'eau de mer ne sont cependant pas utilisées uniquement pour quantifier le CO_2 dans les océans, mais peuvent également être utilisées comme :

- données pour la surveillance de la qualité de l'eau de mer, par exemple pour la mise en évidence des anomalies significatives liées à la pollution ;
- données thermodynamiques car l'activité des protons libres s'avère cruciale dans les études de spéciation des éléments ou des équilibres acido-basiques.

Malgré son importance, la notion de pH de l'eau de mer reste néanmoins un sujet épineux car l'eau de mer est un milieu si complexe que **le pH peut être défini et mesuré de plusieurs façons et qu'aucune traçabilité métrologique n'est de fait assurée**. Cette situation conduit à d'importants **problèmes de comparabilité des résultats** dans le temps et dans l'espace et jette un **doute sur l'interprétation des courbes de tendance de pH obtenues jusqu'à présent**.



Dans ce contexte, plusieurs laboratoires européens de métrologie se sont réunis autour d'un projet mené dans le cadre du Programme Européen de Recherche en Métrologie (EMRP) et coordonné par le PTB, le laboratoire de métrologie allemand. L'objectif général de ce projet est de **fournir les outils nécessaires pour renforcer les concepts métrologiques utilisés en océanographie et d'améliorer ainsi la qualité de la surveillance des océans**.

Le LNE intervient plus spécifiquement sur la **mise en place de procédures de référence pour caractériser l'eau de mer en terme d'acidité et de composition ionique**.

La **salinité** représente la proportion en sels minéraux dissous dans l'eau de mer, qui est une matrice très complexe pouvant être assimilée à une solution multi-électrolytes avec des composants majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Sr , ... > 1 mg/kg solution), des composants mineurs (silicates, phosphates, nitrates / 0,1 -1 mg/kg solution) et des éléments traces (Fe, Zn, Cr, Ni, Hg, ... < 0. 1 mg/kg solution). La chaîne de traçabilité actuelle pour la Salinité Pratique (S_p) de l'eau de mer, en vigueur depuis 1982 (PSS 78), relie la salinité et la conductivité, mais ne permet pas d'avoir un raccordement métrologique aux unités du SI. Des **mesures primaires de conductivité** ont été réalisées avec pour objectif de **relier S_p aux mesures de densité**, qui sont elles directement traçables aux unités du SI, et de **réduire les incertitudes sur S_p** de quasiment un ordre de grandeur (actuellement de l'ordre quelques 10^{-2}).

Concernant le **pH de l'eau de mer**, les différentes techniques de mesure qui peuvent être mises en œuvre font appel à **plusieurs concepts** : **échelle d'activité** dans le cas de la potentiométrie et **échelle de concentration** pour la spectrophotométrie. Cela interdit bien

évidemment toute comparaison des valeurs obtenues par ces différentes techniques. Il convient par conséquent de **trouver un lien entre les deux échelles de pH** et d'assurer une traçabilité métrologique via l'échelle d'activité pour **être en mesure in fine**

d'étalonner les spectrophotomètres utilisés pour les mesures sur le terrain. Les théories et les conventions classiques ne pouvant plus être appliquées pour ces solutions de force ionique élevée ($I > 0.1$ mol/kg), le développement d'approches plus fidèles s'avère par ailleurs nécessaire. Le modèle théorique de Pitzer a ainsi été éprouvé à partir des valeurs expérimentales de pH obtenues par mesure primaire, pour des solutions de plusieurs forces ioniques simulant les eaux de mer de différentes salinités (S_p) et plusieurs températures (15, 25 & 35 °C). Le potentiel standard de l'électrode de référence Ag/AgCl a pour cela dû être déterminé pour une eau de mer synthétique de Salinité Pratique 35 et des températures comprises entre 5 °C et 40 °C, un tampon TRIS (pH ~ 8.2) a été caractérisé dans une eau de mer synthétique de composition certifiée et des mesures primaires de pH ont été réalisées. Le comportement des électrodes de verre dans un milieu salin a également été investigué.

Enfin une méthode de quantification des anions silicates (composant mineur) et du strontium (composant majeur) a été mise au point par chromatographie ionique.

* **JRP** = Joint Research Project

IMPACTS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

- Renforcer les concepts métrologiques utilisés en océanographie
- Assurer une meilleure comparabilité des données dans le temps et dans l'espace
- Acquérir des connaissances sur la surveillance des océans
- Dissémination des données vers la communauté océanographique
- Commissions de normalisation concernée : AFNOR T91B & ISO TC 147 WG 67
- Norme ISO NP 18191 « Determination of pH in sea water. Method using the indicator dye m-cresol purple »

PUBLICATIONS / COMMUNICATIONS

Communications :

- Workshop on Standards for Ocean measurements, "Definition and standards for seawater pH measurements", D. Stoica, Warnemünde, Allemagne, Janvier 2012
- Journées d'Electrochimie JE 2013, "Fiabilité des mesures dans les milieux à matrices complexes : Les solutions tampon disponibles sur le marché sont-elle adaptées ?", D. Stoica et al., Paris, France, Juillet 2013
- 16th International Conference on the Properties of Water and Steam, "pH measurements in seawater: Reducing the limitations of the existing primary standard buffers", D. Stoica et al., Londres, Grande-Bretagne, Septembre 2013

PARTENAIRES

PTB (DE), INRIM (IT), IPQ (PT)

PROJETS ASSOCIES

/

CONTACT

rnmf@lne.fr

Une copie d'un rapport peut être obtenue sur simple demande.

DERNIÈRE MISE À JOUR

26 juin 2014