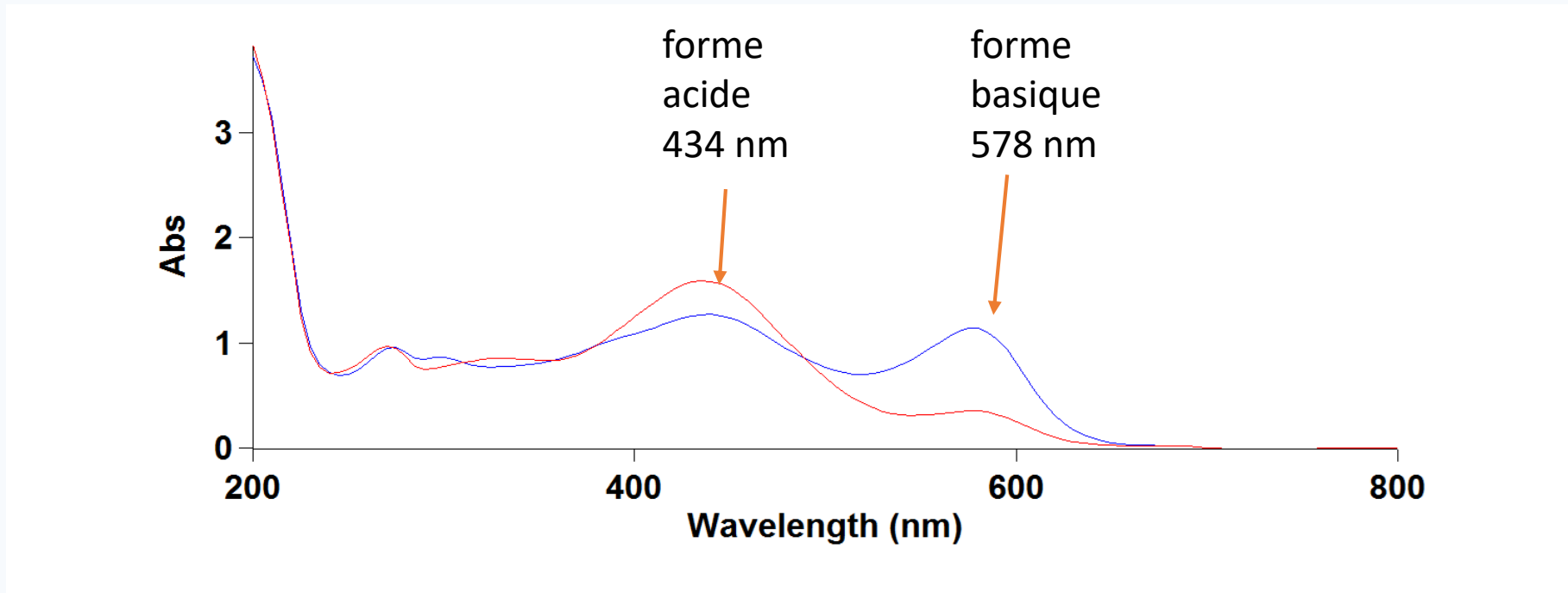


La mesure du pH par spectrophotométrie : les effets de la turbidité

PRINCIPE

Utilise les propriétés des indicateurs colorés : spectre d'absorbance différent pour les formes acides et basiques



Spectre du méta crésol à deux pH différents

PRINCIPE

$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HI}^-) + \log_{10} \frac{[\text{I}^{2-}]}{[\text{HI}^-]}$$

- Les concentrations des espèces I^{2-} et HI^- seront déduites de la mesure des absorbances à deux longueurs d'onde différentes
- Loi de Beer Lambert : $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) c l$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left(\frac{A_1/A_2 - \epsilon_1(\text{HI}^-)/\epsilon_2(\text{HI}^-)}{\epsilon_1(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-) - (A_1/A_2)\epsilon_2(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-)} \right)$$

PRINCIPE

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left(\frac{A_1/A_2 - \epsilon_1(\text{HI}^-)/\epsilon_2(\text{HI}^-)}{\epsilon_1(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-) - (A_1/A_2)\epsilon_2(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-)} \right)$$

- Connaissance de la constante de dissociation de l'indicateur coloré
- Connaissance du coefficient d'extinction molaire de l'indicateur coloré
 - Formulations Liu et al (2011) et Mueller et al (2018)
- Mesure des absorbances au maximum d'absorbance pour la base I⁻ et l'acide HI.

METHODE

Thermaliser la cellule de mesure contenant l'eau de mer

Mesure de l'absorbance à 3 longueurs d'onde dont une longueur d'onde où il n'y a pas d'absorbance afin de réaliser la correction de la ligne de base

Pour le métacrésol 434 nm 578nm et 730 nm

- Sans indicateur coloré
- Avec indicateur coloré

Après ajout de l'indicateur coloré la cellule de mesure est agitée puis repositionnée

CALCUL DU RAPPORT DES ABSORBANCES

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left(\frac{A_1/A_2 - \epsilon_1(\text{HI}^-)/\epsilon_2(\text{HI}^-)}{\epsilon_1(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-) - (A_1/A_2)\epsilon_2(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-)} \right) \quad A1/A2 = \frac{A_{578\text{SWetDye}} - A_{578\text{SW}} - (A_{730\text{dye et SW}} - A_{730\text{SW}})}{A_{434\text{SWet dye}} - A_{434\text{SW}} - (A_{730\text{dye et SW}} - A_{730\text{SW}})}$$

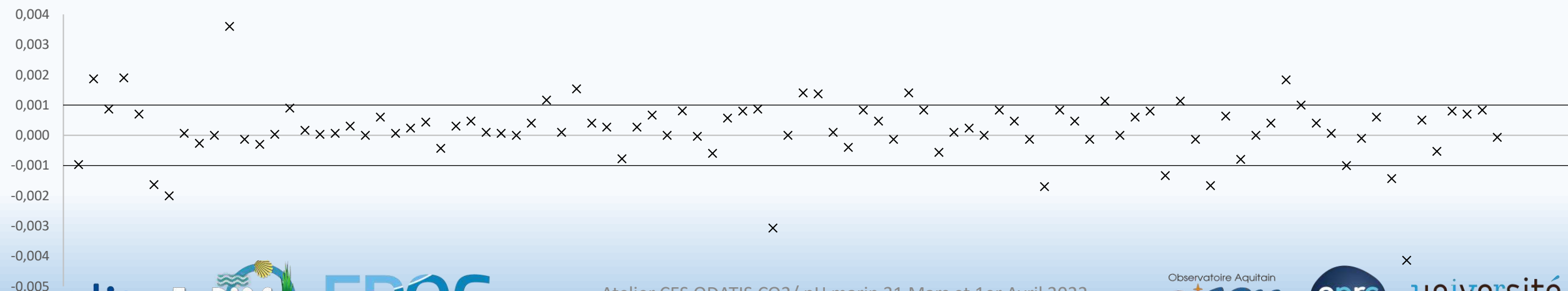
L'absorbance mesurée à 730 nm sert à vérifier le repositionnement de la cellule

Dans le SOP 6b de Dickson (2007) :

la différence d'absorbance à 730 nm ne doit pas être supérieure à $\pm 0,001$

- Condition valable uniquement pour des solutions non turbides

ΔAbs_{730} Inter-comparaison Sète et Brest LNE

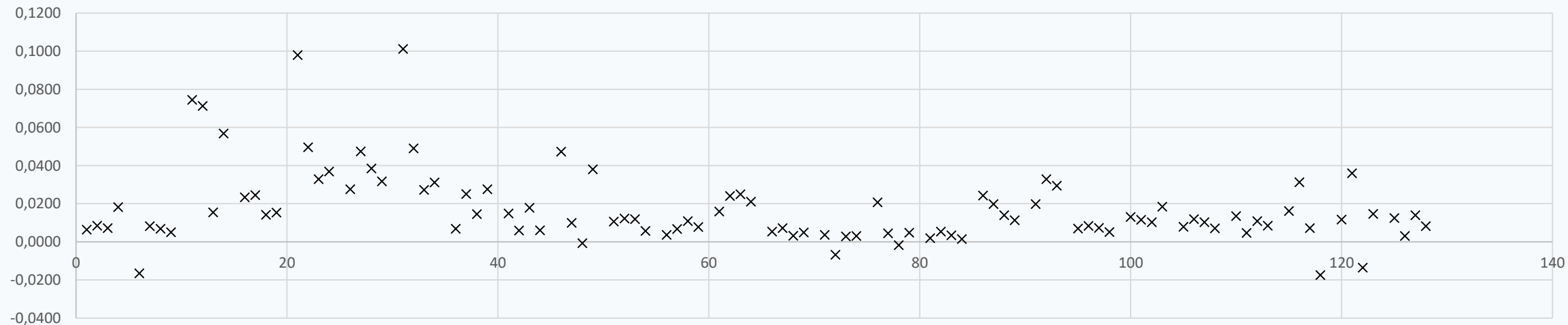


CALCUL DU RAPPORT DES ABSORBANCES

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left(\frac{A_1/A_2 - \epsilon_1(\text{HI}^-)/\epsilon_2(\text{HI}^-)}{\epsilon_1(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-) - (A_1/A_2)\epsilon_2(\text{I}^{2-})/\epsilon_2(\text{HI}^-)} \right) \quad A1/A2 = \frac{A_{578\text{SW et Dye}} - A_{578\text{SW}} - (A_{730\text{dye et SW}} - A_{730\text{SW}})}{A_{434\text{SW et dye}} - A_{434\text{SW}} - (A_{730\text{dye et SW}} - A_{730\text{SW}})}$$

Dans le cas des échantillons prélevés dans le bassin d'Arcachon, le ΔAbs_{730} peut atteindre $\pm 0,1$ dû à la turbidité de la solution

ΔAbs_{730} ARC 11



INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

■ Valeurs

Echantillons naturels prélevés à Bouée 13, Comprian, Jetée et eau de mer filtrée sur 0,7µm

	B13 08/02		B13 24/02		B13 09/03		Comprian 08/02		Comprian 09/03		Jetée		EDM filtrée	
	pH		pH		pH		pH		pH		pH		pH	
	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀
	7,793	0,108	7,826	0,038	7,840	0,026	7,779	0,015	7,765	0,026	7,794	0,054	7,753	0,000
	7,808	0,119	7,819	0,044	7,842	0,039	7,776	0,011	7,762	0,019	7,781	0,049	7,753	0,001
	7,798	0,127	7,828	0,046	7,840	0,045	7,779	0,015	7,766	0,021	7,794	0,051	7,751	0,001
			7,822	0,078	7,846	0,004					7,798	0,058	7,758	0,001
Moyenne	7,800		7,824		7,842		7,778		7,764		7,792		7,754	
Ecart Type	0,007		0,004		0,003		0,002		0,002		0,007		0,003	

5 minutes après ajout du méta crésol

	pH		pH		pH		pH		pH		pH		pH	
	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀	Mueller	Δ Abs ₇₃₀
	7,822	0,038	7,826	0,038	7,848	0,007	7,781	0,008	7,766	0,008	7,800	0,011	7,754	0,002
	7,817	0,048	7,825	0,012	7,845	0,022	7,778	0,005	7,765	0,007	7,800	0,002	7,756	0,004
	7,809	0,067	7,827	0,008	7,846	0,027	7,780	0,009	7,766	0,013	7,800	0,010	7,756	0,002
			7,825	0,029	7,849	0,008					7,799	0,018	7,758	0,000
Moyenne	7,816		7,826		7,847		7,780		7,766		7,800		7,756	
Ecart Type	0,007		0,001		0,002		0,001		0,001		0,001		0,001	

INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

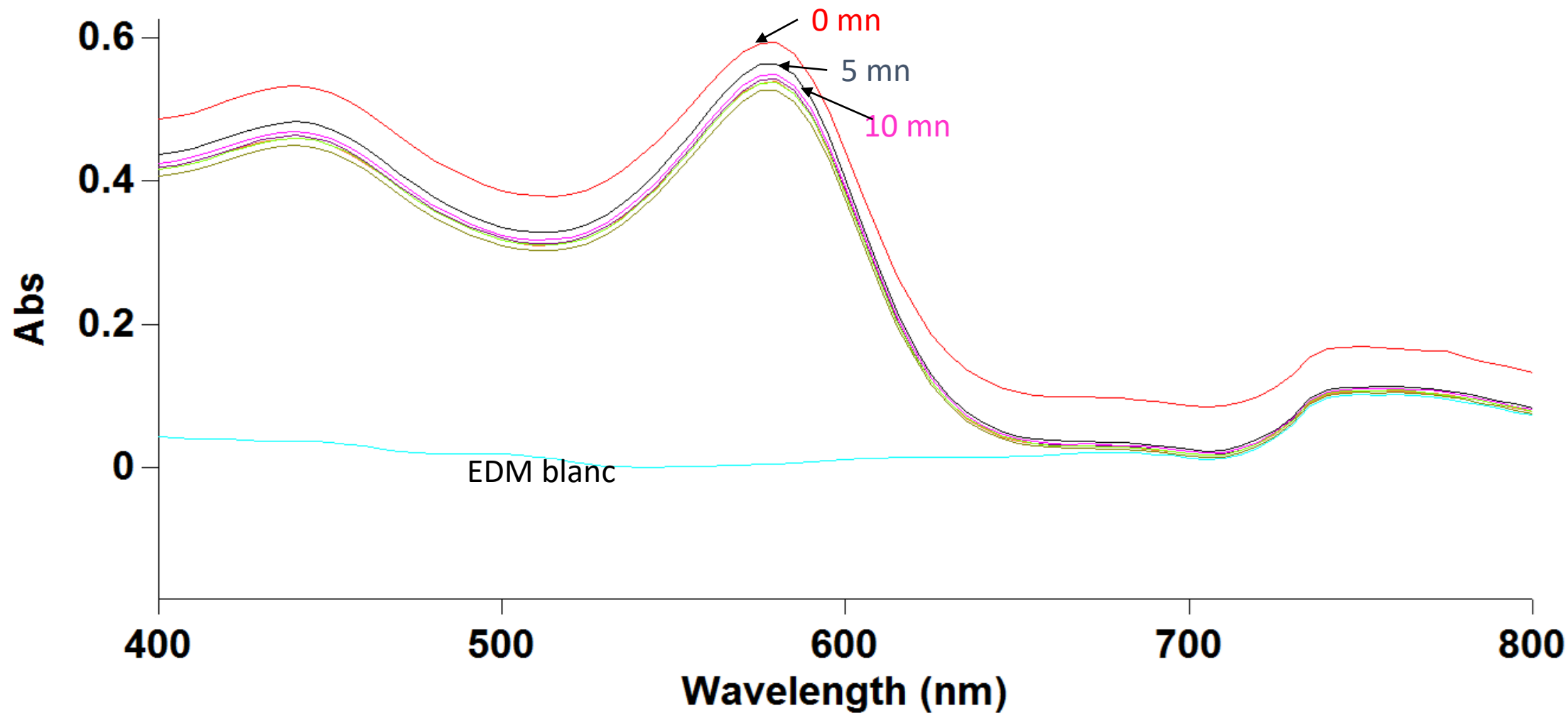
- Valeurs

Echantillons naturels prélevés à

- Bouée 13,
- Comprian,
- Jetée,
- Eau de mer filtrée sur $0,7\mu\text{m}$

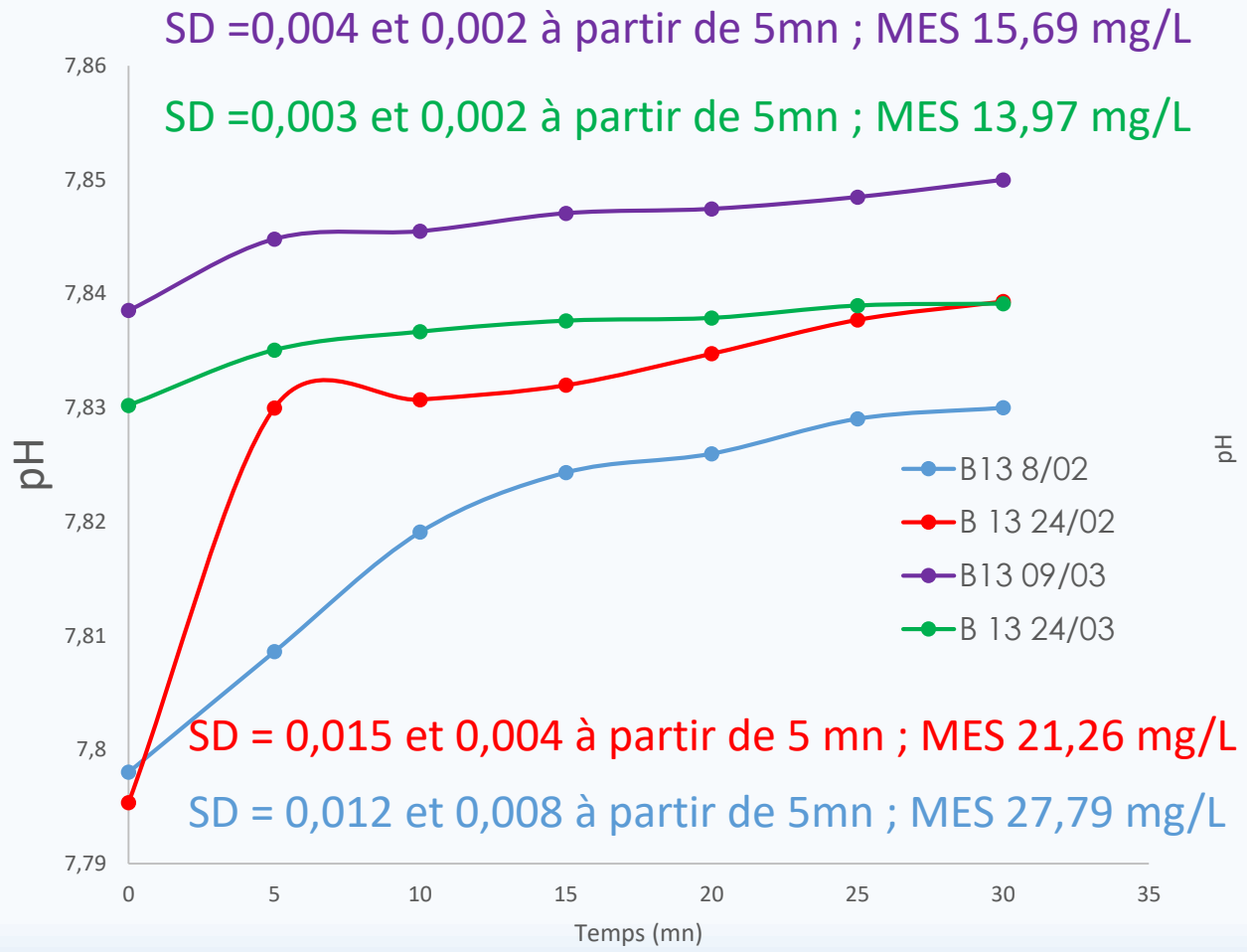
sont analysés sans bouger la cellule de mesure toutes les 5 minutes après ajout du méta crésol.

INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

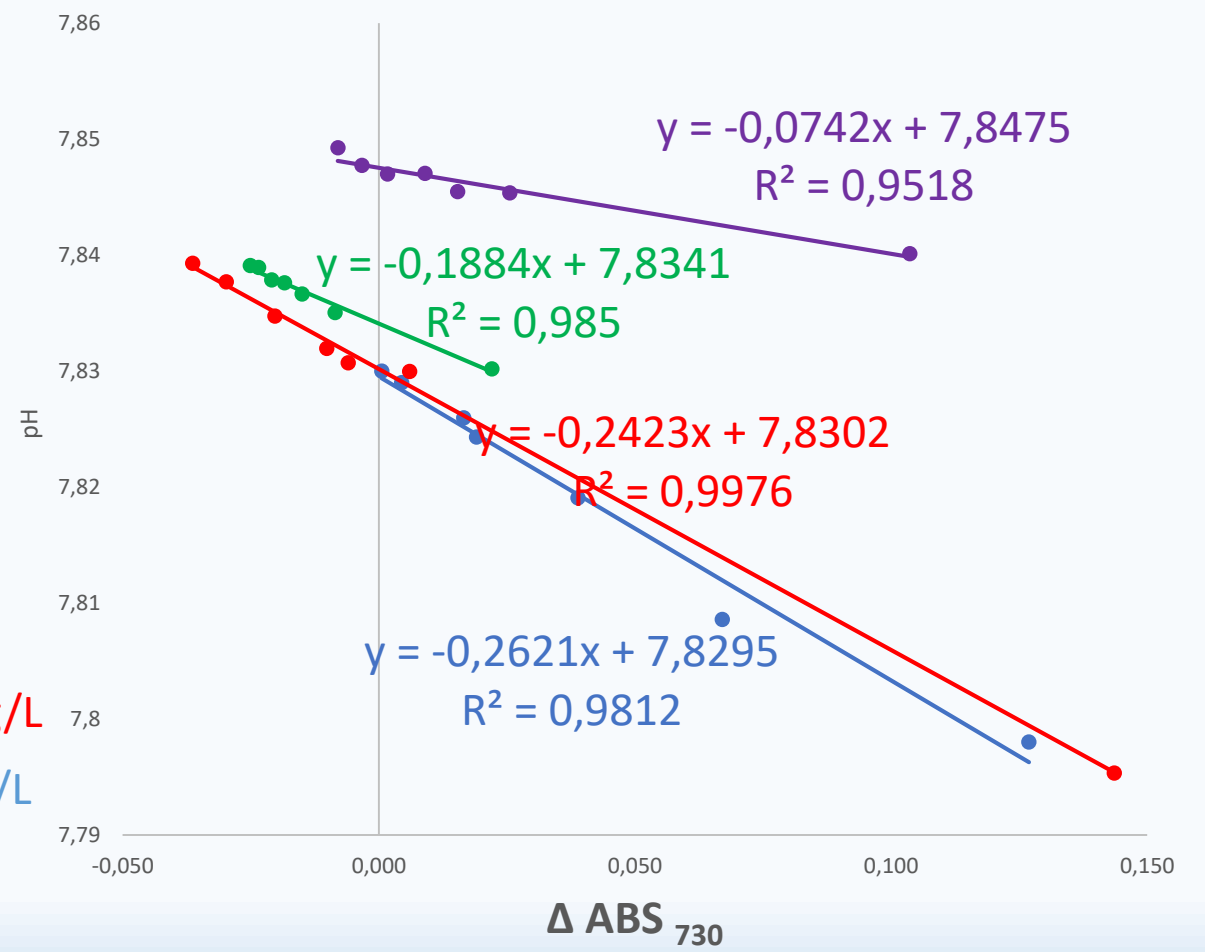


INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

B13

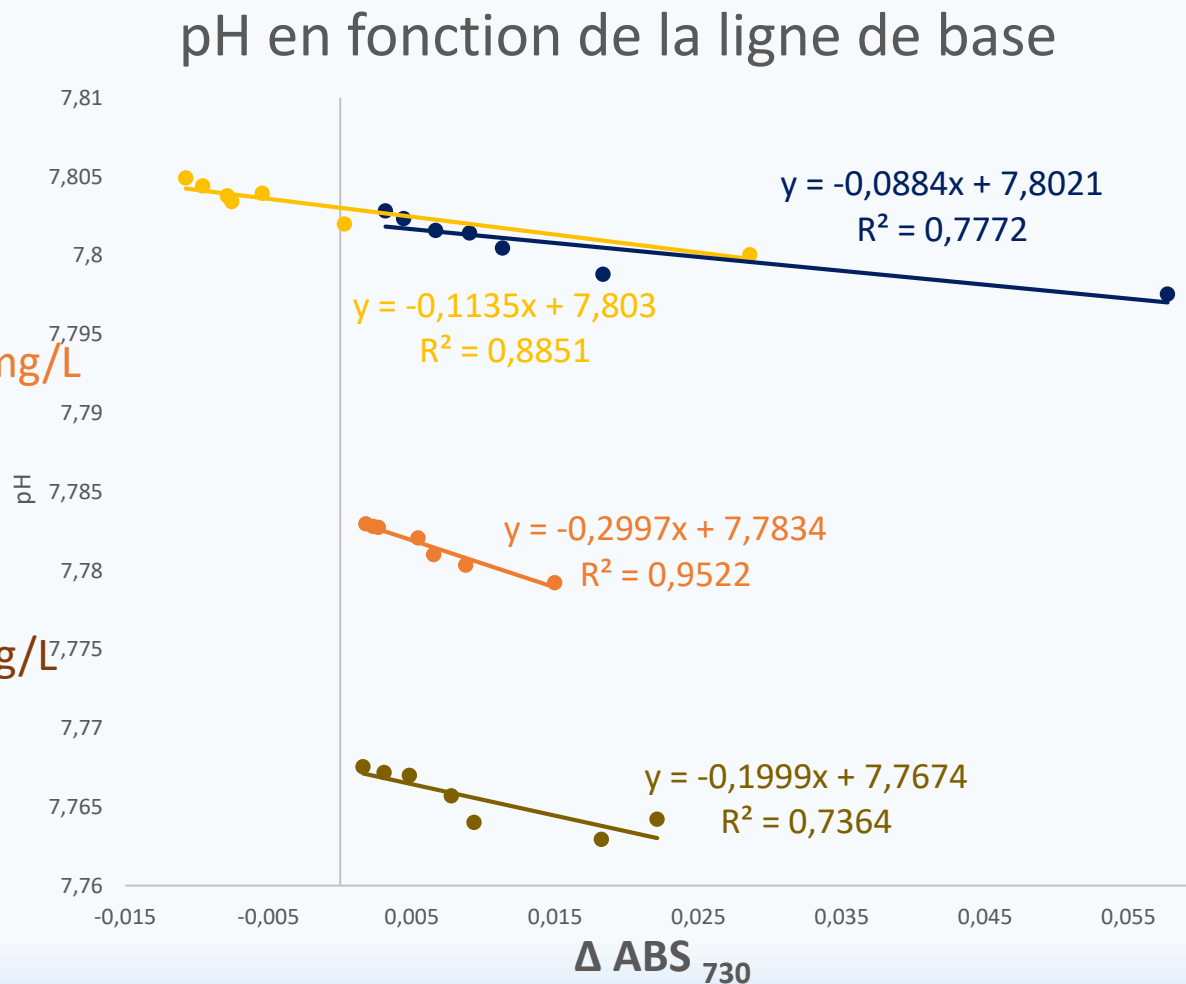
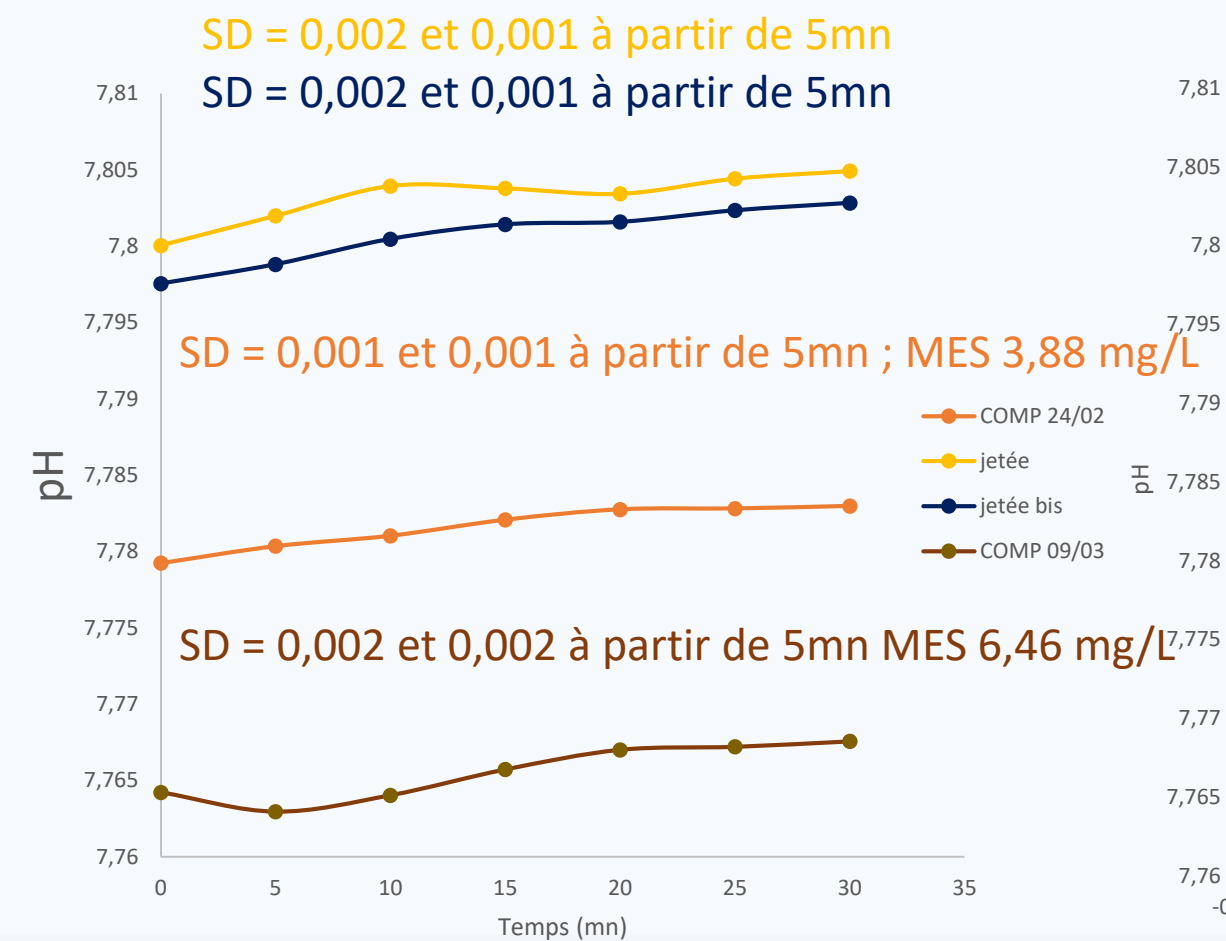


pH en fonction de la ligne de base



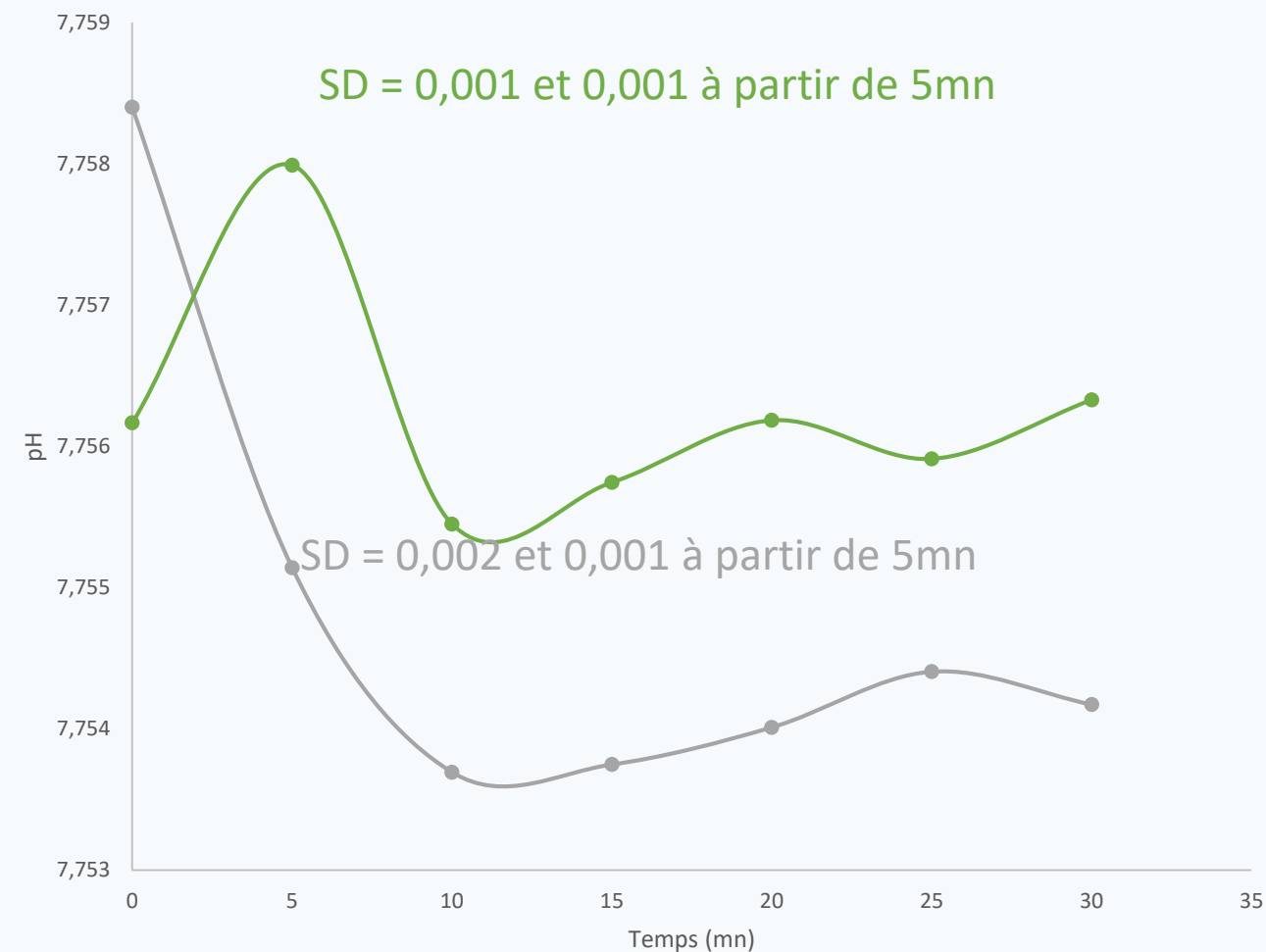
INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

Comprian et jetée

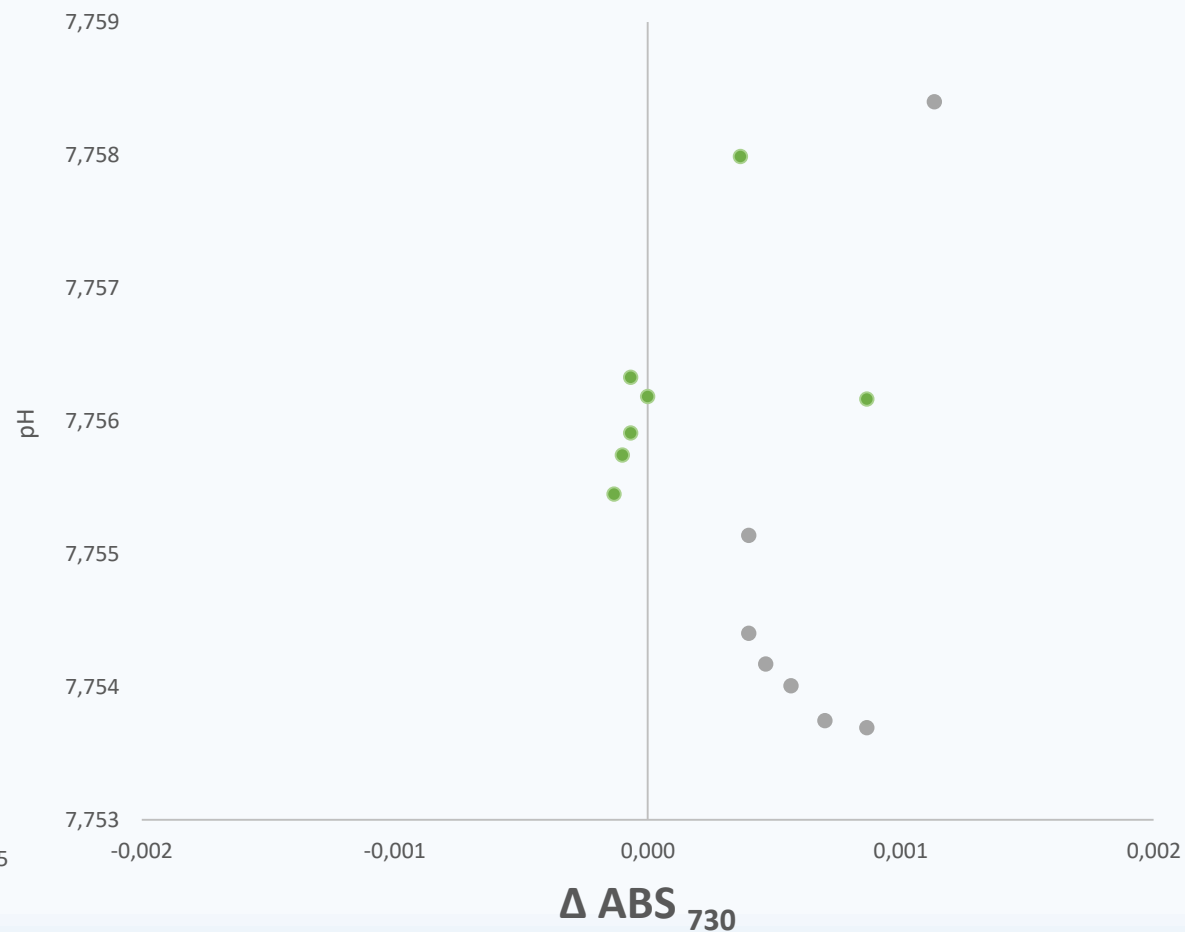


INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

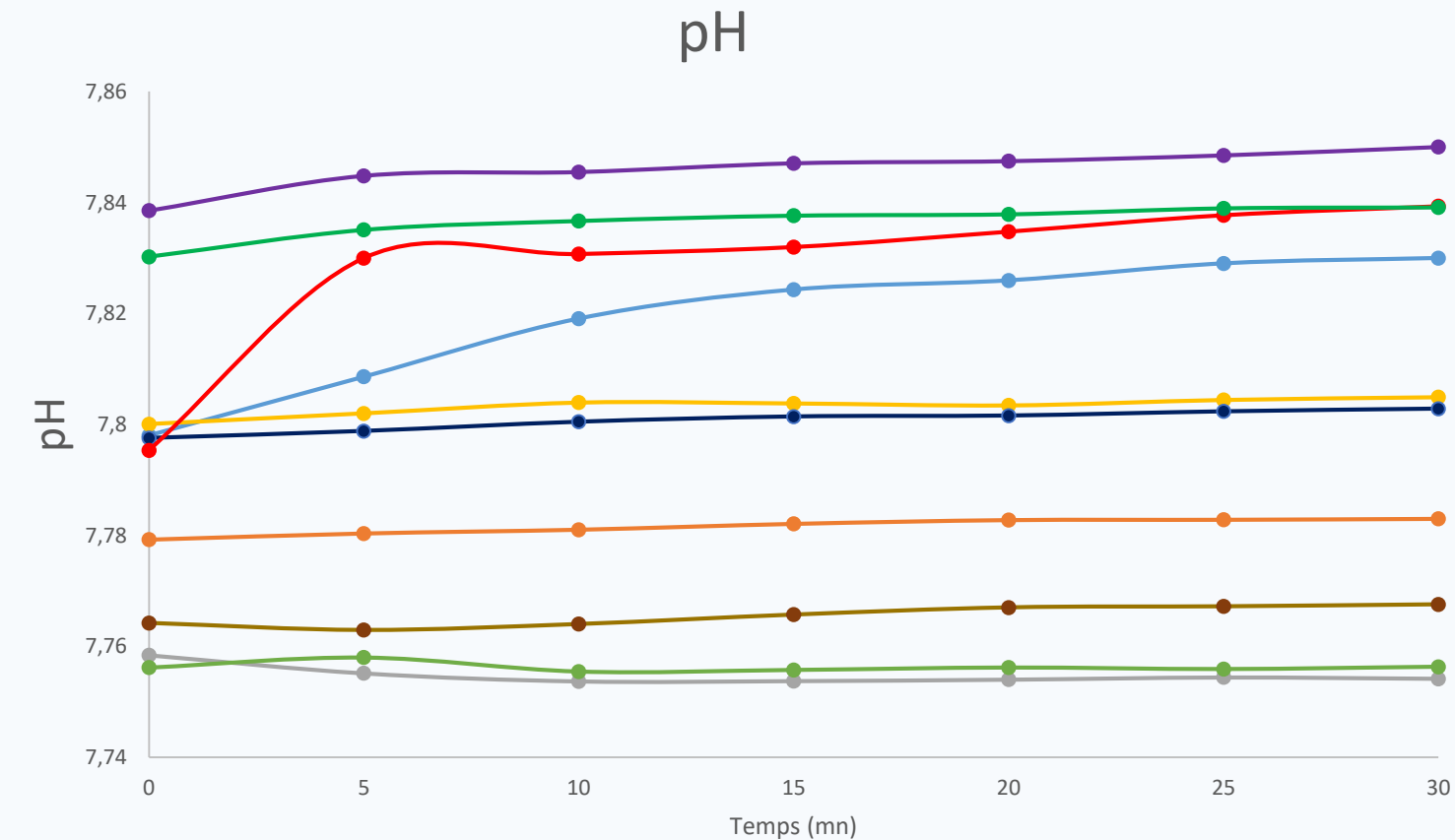
EDM Filtrée



pH en fonction de la ligne de base



INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

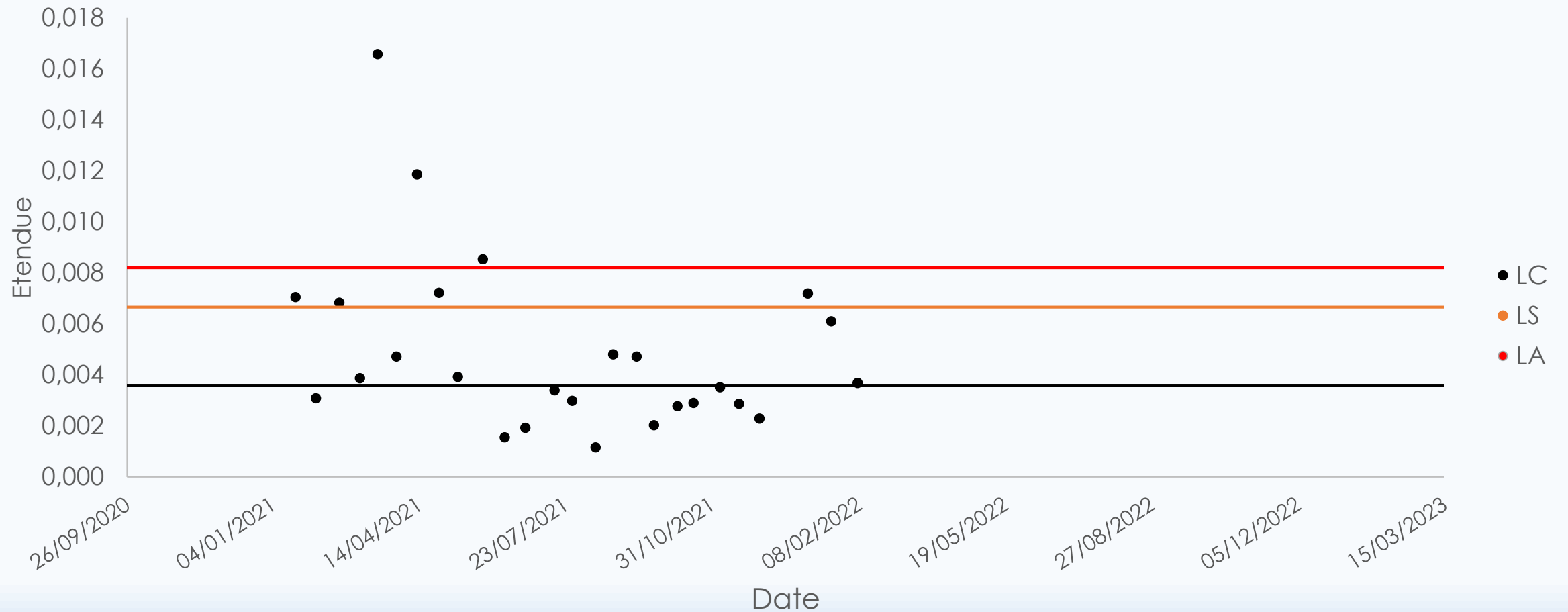


Nom	SD	Δ ABS ₇₃₀	MES (mg/l)
B13 08/02	0,012	0,127 à 0,001	27,79
B13 24/02	0,015	0,144 à -0,036	21,26
B13 09/03	0,004	0,104 à -0,008	15,69
B13 24/03	0,003	0,022 à -0,025	13,97
COMP 24/02	0,001	0,015 à 0,002	3,88
COMP 09/03	0,002	0,022 à 0,002	6,46
Jetée	0,002	0,029 à -0,011	
Jetée bis	0,002	0,058 à 0,003	
EDM filtrée	0,001	0,001 à 0,000	0
EDM filtrée	0,002	0,001 à 0,000	0
Inter-comp Brest	0,001	0,001 et -0,001	1,43
inter-comp Sète	0,008	0,001 et -0,001	0,87

INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

■ Précision

Carte R Echantillon ARC 11



CONCLUSION

Turbidité influence la valeur pH et la précision

Quelles sont les solutions ?

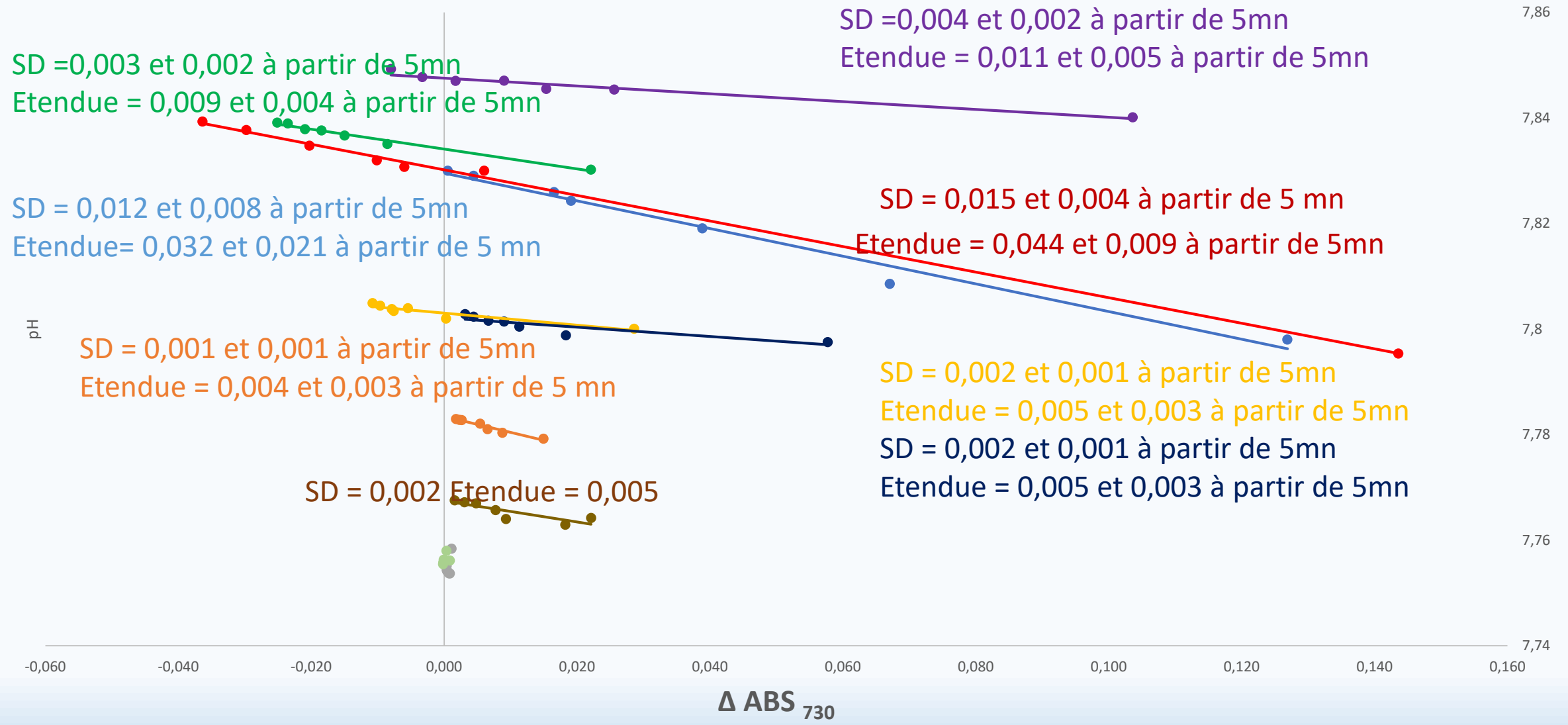
Filtration ? Si pas possible

Comment adapter le protocole ?

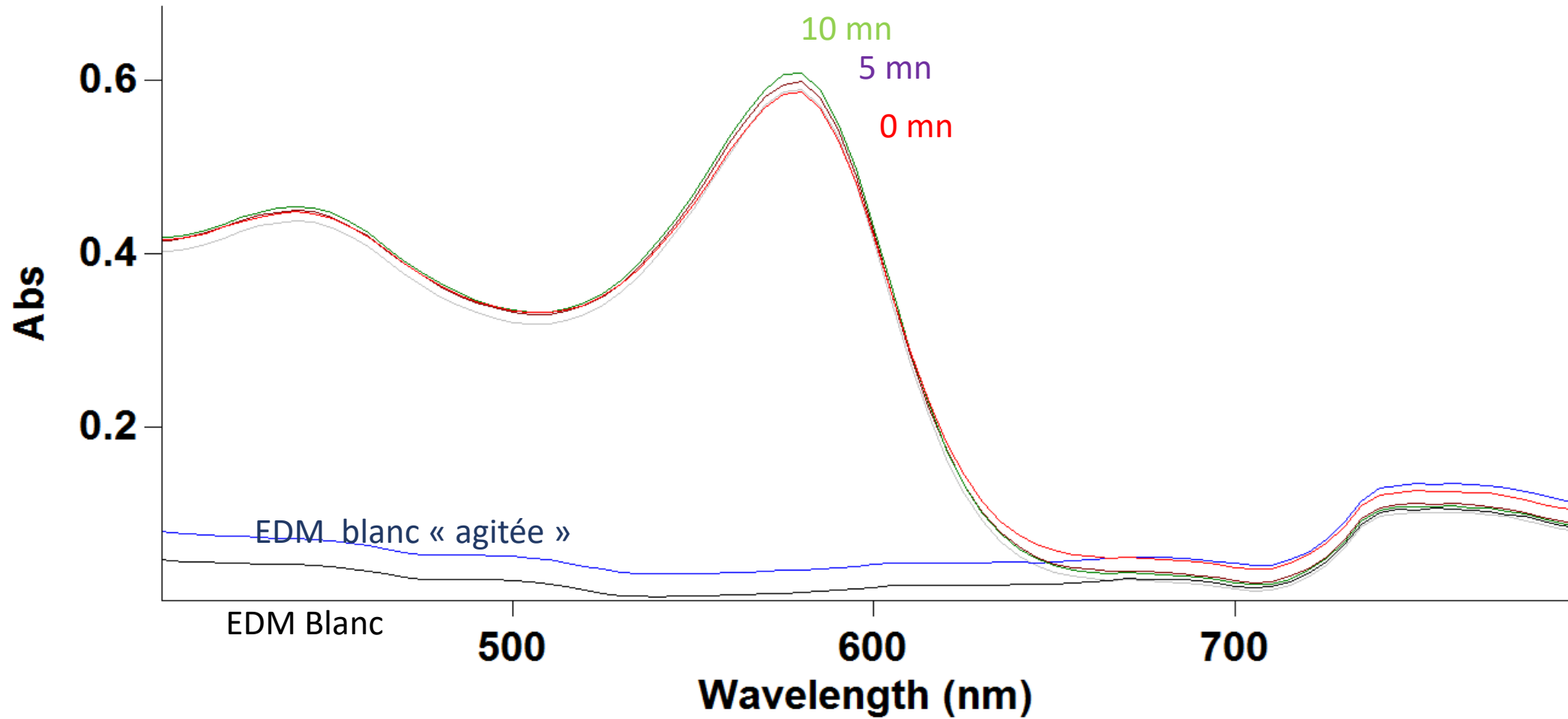
MERCI POUR VOTRE ATTENTION

INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

pH en fonction de la ligne de base



INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH



INFLUENCE DE LA TURBIDITE SUR LA MESURE DU pH

	ΔABS_{730}	pH_T	pH_T moy	SD	MES mg/L
B13 analyse classique	-0,113	7,862	7,868	0,006	19,58
	-0,111	7,874			
	-0,077	7,869			
B13 blanc agité avt mesure	-0,009	7,867	7,873	0,005	
	-0,017	7,877			
	-0,008	7,876			
TES ifremer analyse classique	-0,02	7,706	7,702	0,008	
	-0,021	7,706			
	-0,152	7,692			
TES ifremer blanc agité avt mesure	-0,002	7,711	7,708	0,002	
	-0,003	7,707			
	-0,002	7,707			
TES ifremer analyse classique	-0,055	7,694	7,690	0,004	
	-0,055	7,688			
	-0,053	7,687			
TES ifremer blanc agité avt mesure	0,006	7,680	7,687	0,007	
	0,008	7,690			
	0,000	7,692			