

Mesures directes de pH aux grandes profondeurs sous-marines

PAR

A. DISTÈCHE et M. DUBUISSON

DISTÈCHE [1] a décrit récemment une cellule à électrode de verre permettant de mesurer le pH dans des solutions soumises à de fortes pressions (1 500 kg/cm²).

L'instrument peut être adapté facilement pour effectuer des mesures aux grandes profondeurs sous-marines et a été essayé avec succès lors de deux plongées du bathyscaphe *F.N.R.S. III*, au large de Toulon.

La fig. 1 rappelle le principe du montage et la fig. 2 représente une coupe semi-schématique au travers de la sonde. Celle-ci est représentée attachée au disque de fermeture inférieur du cylindre métallique étanche, calculé pour résister à la pression de 1 500 kg/cm², dans lequel se trouve l'amplificateur électronique avec ses batteries et dispositifs de télécommande. L'électrode Ag-AgCl extérieure plonge dans un godet en matière plastique terminé par un bouchon poreux (papier filtre). Le godet est rempli d'eau de mer artificielle, ce qui évite l'encrassement de l'électrode et assure la constance en ions Cl⁻.

Les électrodes sont entourées d'un cylindre en plastique (Perspex) qui délimite la cavité remplie d'huile silicone en contact avec l'eau de mer extérieure, ce qui assure l'équilibre des pressions de part et d'autre de la membrane sensible de l'électrode (voir fig. 1).

[1] A. DISTÈCHE - *Rev. Sci. Inst.* **30**, 474 (1959).

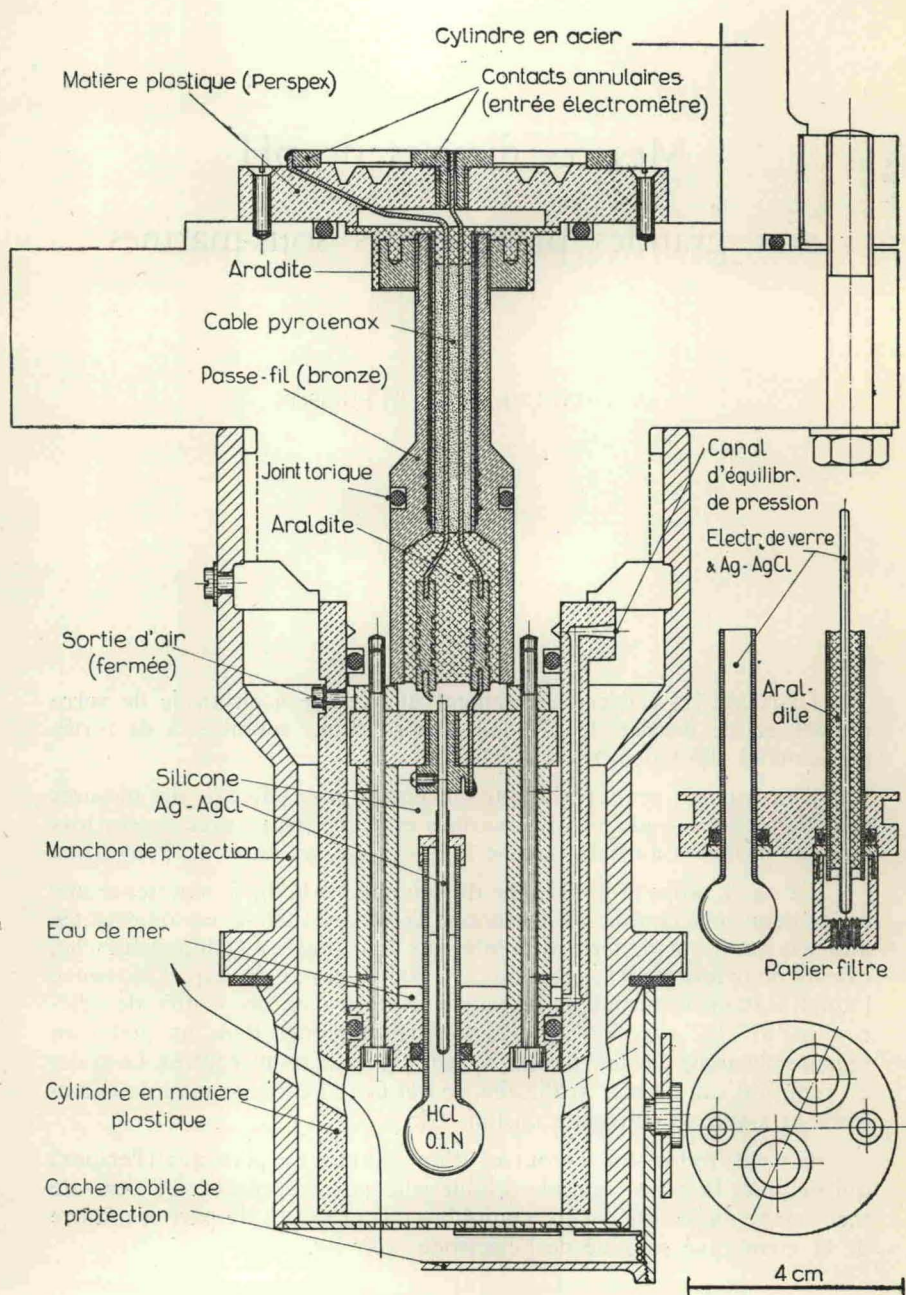


FIG. 2. — Coupe verticale semi-schématique dans la sonde à électrode de verre.

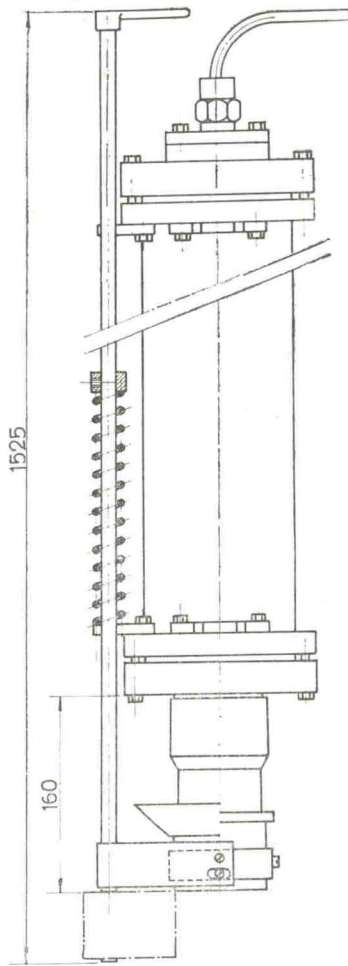


FIG. 3. — Aspect extérieur du pH-mètre (les cotes sont en mm).

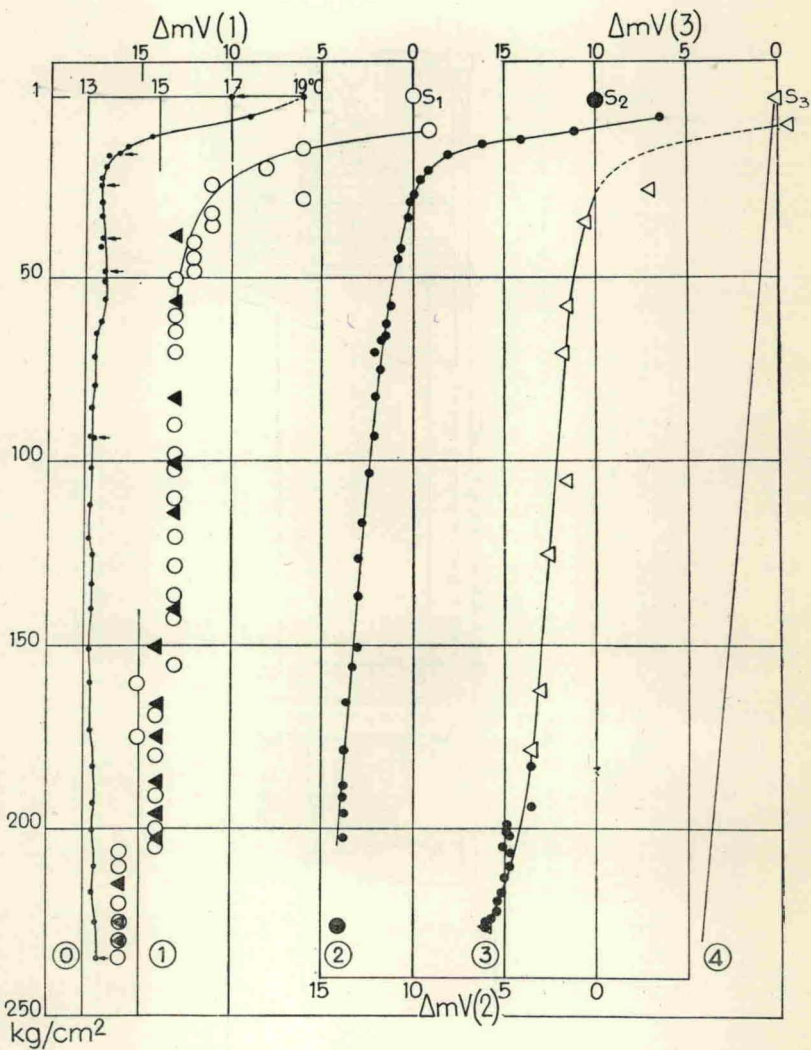


FIG. 4. — Variations relatives du pH de l'eau de mer en fonction de la profondeur par rapport aux valeurs de surface (S_1 , S_2 , S_3). La pression en kg/cm^2 est en ordonnée; l'abscisse correspondant à chaque courbe donne les variations de pH en mV (voir texte).

La sonde est protégée par un manchon en acier inoxydable fermé par un couvercle creux en acier. L'enceinte est remplie d'eau de mer artificielle au montage. Au moment de la plongée, la cache mobile est déplacée vers le bas et latéralement au moyen d'une tige de manœuvre.

L'appareil complet est représenté par la fig. 3.

L'amplificateur électronique, à étage d'entrée électrométrique, est similaire à celui décrit par DISTÈCHE et DUBUISSON [1]. La sortie à basse impédance (cathode-follower) alimente un enregistreur à plume marqueuse dans la sphère du bathyscaphe. L'amplification totale est telle qu'une variation de 10 mV du potentiel de l'électrode se traduit par une déflexion de 32 mm. Les circuits potentiométriques de mesure sont conventionnels et permettent des lectures à 0.25 mV près. La dérive du zéro et le potentiel de l'électrode sont enregistrés alternativement et les deux niveaux électriques apparaissent sous forme de traces séparées sur les enregistrements.

Les résultats obtenus correspondant aux deux plongées d'essai sont représentés sur la fig. 4.

Les courbes 1, 2 et 3 donnent les différences en mV entre le potentiel de l'électrode en surface (S_1 , S_2 , S_3) et le potentiel mesuré à différentes profondeurs jusqu'à 2 300 m, sans correction de température.

La courbe 1 (plongée n° 1, 14.10.59, opérateur M. Dubuisson) reflète des mesures potentiométriques absolues faites pendant la descente (cercles) et la remontée (triangles). La courbe 3 a été obtenue de la même façon (plongée n° 2, 3.11.59, opérateur M. Rabaland). Les résultats d'un enregistrement continu réalisé à l'approche du fond sont représentés entre 2 000 et 2 260 m. La courbe 2 (plongée n° 2) correspond à un enregistrement continu depuis 2 000 m jusqu'à la surface.

La température est donnée par la courbe 0 (cercles : plongée n° 2; flèches : plongée n° 1).

La variation de pH principale s'observe entre 0 et 400 m et correspond, si l'on excepte une faible variation alcaline vers 50-100 m, à une acidification de 0.13 - 0.15 unité pH.

De 400 à 2 000, le pH diminue lentement de 0.05 - 0.06 unité pH environ, ce qui semble correspondre à l'effet de la pression sur le pH de l'eau de mer mesuré au laboratoire (DISTÈCHE, 1) et représenté par la droite 4. Il est possible qu'un faible gradient acide existe au voisinage du fond.

Les valeurs absolues de pH sont : plongée n° 1 : surface : 8.15 (17° C), 2 350 m : 7.95 (13°5 C); plongée n° 2 : descente : surface : 8.09 (17° C), 2 260 m : 7.90 (13°5 C); montée : 2 260 m : 7.89 (13°5 C), surface : 8.02 (19° C).

L'erreur sur la détermination des valeurs absolues est estimée à 0.05 unité pH, étant donné les difficultés du calibrage (qui se fait à quai, avant et après la plongée).

[1] A. DISTÈCHE et M. DUBUISSON - *Rev. Sci. Inst.* **25**, 869 (1954).

Les mesures différentielles enregistrées montrent qu'il est possible de mesurer les variations de pH au cours des plongées avec une précision meilleure que 0.01 unité pH et probablement voisine de 0.005 unité pH.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. DEBOT pour l'aide technique apportée à la construction du pH-mètre, M. J. FAFCHAMPS (Ing. Univ. de Liège) qui a fait les calculs de résistance du cylindre étanche, le Capitaine de Frégate G. HOUOT commandant le Bathyscaphe et son équipage, M. P. WILLM, Ingénieur principal du Génie maritime, ainsi que MM. MARTIN et RABALAND (Laboratoire du Bathyscaphe) pour leur active participation aux essais. L'appareil a été construit grâce aux subsides accordés par le Centre belge d'océanographie.

(Laboratoire de Biologie générale, Université de Liège)

RÉSUMÉ

Une sonde à électrode de verre pour la mesure directe du pH aux grandes profondeurs sous-marines a été essayée avec succès jusqu'à 2 300 m de profondeur dans la Méditerranée. L'instrument équipe le bathyscaphe *F.N.R.S. III* et permet d'obtenir des enregistrements continus ou de faire des lectures potentiométriques directes. La précision des mesures relatives de pH est comprise entre 0.005 et 0.01 pH; la précision des valeurs absolues est de l'ordre de 0.05 pH.

ABSTRACT

A glass electrode assembly suited for direct pH measurements at great sea depths has been successfully tested down to 2,300 m in the Mediterranean sea. The instrument is operated from the French bathyscaphe *F.N.R.S. III* and makes it possible to obtain either direct potentiometric readings or continuous recorded graphs. The first results show, that pH changes between two depths are detected with a precision better than 0.01 pH; absolute values are accurate within 0.05 pH.
