

Nouvelle cellule à électrode de verre
pour la mesure directe du pH
aux grandes profondeurs sous-marines

Résultats obtenus au cours d'une plongée
du bathyscaphe *Archimède* en Méditerranée

par

Albert DISTÈCHE

*Laboratoire de Biologie générale, Institut Van Beneden,
Université de Liège (Belgique)*

(Manuscrit reçu le 16 juillet 1964)

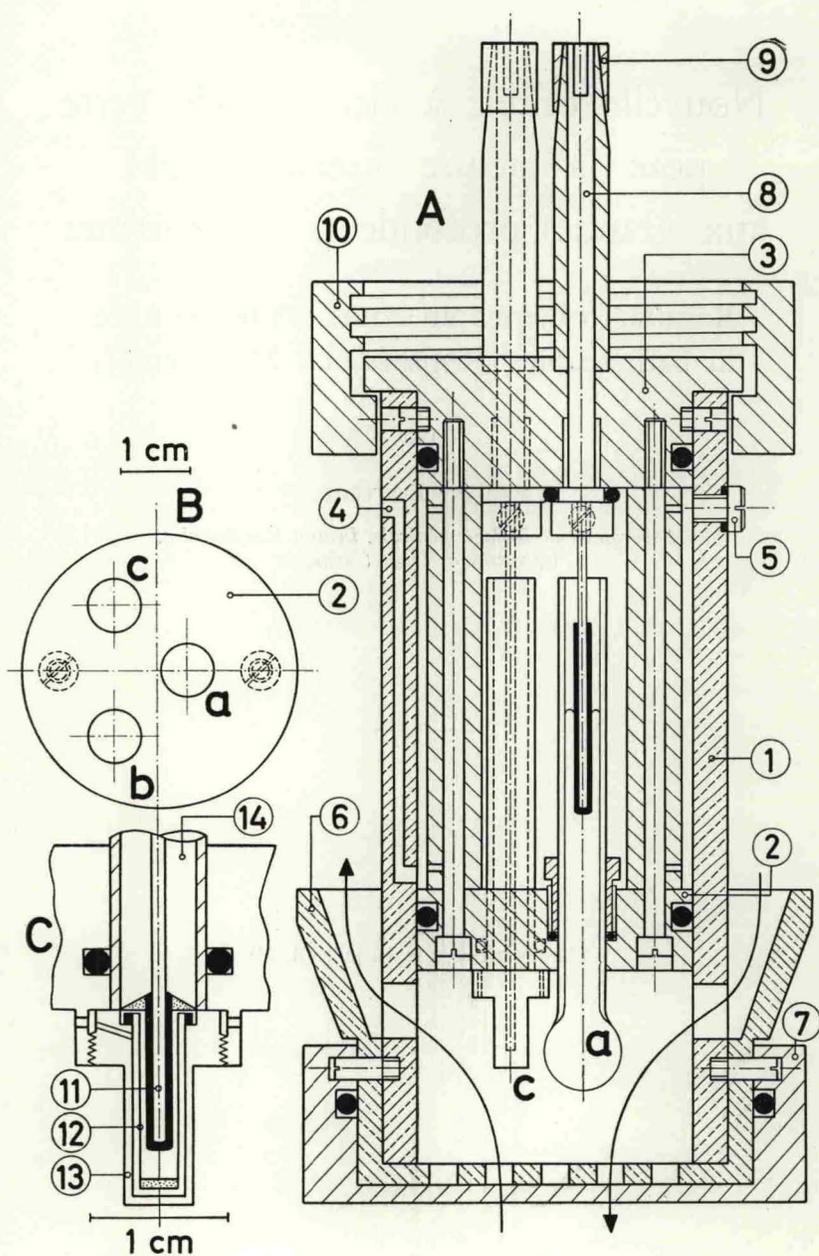


FIG. 1. — Vue en coupe de la sonde à électrode de verre pour la mesure du pH aux grandes profondeurs sous-marines (voir texte).

DISTÈCHE et DUBUISSON [1960] ont décrit une sonde et un appareillage de mesure permettant la mesure directe du pH aux grandes profondeurs sous-marines à partir du bathyscaphe *F.N.R.S. III*.

La version nouvelle, qui équipe le bathyscaphe *Archimède* et qui est présentée ici, ne diffère pas, en principe, du dispositif utilisé précédemment tant pour les mesures en mer qu'au laboratoire [DISTÈCHE, 1959, 1962], mais elle présente de sérieux avantages pratiques.

1° — Le poids et l'encombrement de l'équipement extérieur à la sphère du bathyscaphe ont été réduits fortement, étant donné que seule la sonde est à l'extérieur et que tout l'équipement électronique est à l'intérieur de la chambre de contrôle;

2° — l'électrode peut être mise en place sous l'eau par un plongeur, en quelques minutes; la boîte de jonction immergée à laquelle elle s'adapte, les câbles de liaison avec l'amplificateur, bien que démontables, sont en principe placés à demeure sur le navire.

1. — Sonde

La figure 1A représente une sonde à 3 électrodes (verre (pH) (a), argent chloruré (c) et platine ou or (b) pour d'éventuelles mesures de rh) réalisée en Perspex et acier inoxydable.

Les électrodes sont fixées dans un disque (2) (représenté en plan en B) solidaire par l'intermédiaire de deux entretoises d'un second disque (3) qui porte des broches femelles en acier (8) dans un fourreau de Perspex. Ces broches permettent d'assurer la liaison électrique avec la boîte de jonction décrite ci-dessous. Elles sont garnies à leur extrémité d'un cône amovible (9) afin de maintenir en place une rondelle de Parafilm, servant à obturer la cavité de la broche. Le support des électrodes coulisse dans un cylindre en matière plastique (1) et il se forme ainsi une cavité centrale qui est remplie d'huile silicone par l'orifice (5). Le liquide est en communication avec l'eau de mer par le canal (4), ce qui assure l'équilibre des pressions.

Le cylindre (1) est muni à sa partie supérieure d'une bague fileté qui s'adapte à la boîte de jonction (fig. 2). A sa partie inférieure, il est muni d'une cuvette (6) dont le fond percé de trous permet le passage de l'eau et dont la collerette évasée conditionne l'écoulement lors des déplacements de bas en haut.

Le fond plein (7), amovible, facilite les manipulations hors de l'eau, la cuvette (6) étant alors remplie soit d'eau de mer, soit de solution tampon servant aux étalonnages.

L'électrode d'argent chloruré, qui constitue le deuxième pôle de la pile à ions hydrogènes, est représentée en C. Le fil d'argent est emprisonné dans un tube en matière plastique rempli d'Araldite (14). A la base, l'Araldite forme un cône que l'on garnit de graisse au silicone afin

de protéger la couche d'argent chloruré là où elle s'arrête. L'électrode est protégée par un double étui dont la partie interne est nantie d'un bouchon poreux. Le liquide à l'intérieur de la cavité est de l'eau de mer de chlorinité connue. La liaison électrique est assurée par le canal oblique creusé dans la partie supérieure du bouchon de protection. L'électrode de platine ou d'or (b) pour les mesures de rh, est montée comme l'électrode d'argent chloruré (c) mais sans capuchon de protection.

L'électrode interne de l'électrode de verre est constituée par un fil d'argent chloruré et l'électrode est remplie d'acide chlorhydrique 0,1 N.

2. — Boîte de jonction

La figure 2 représente une coupe verticale dans la boîte de jonction qui permet la mise en place de l'électrode sous l'eau.

Elle est constituée par une enceinte résistant à la pression (1), en acier inoxydable. A la partie supérieure vient s'adapter le connecteur qui permet la liaison électrique avec la sphère.

Les conducteurs (2), qui sont isolés du bouchon en acier (1) par des manchons ou des disques en Perspex (3 et 4), sont montés de façon à résister à la pression dans les deux sens. Ceci permet de connecter la boîte de jonction soit à des conducteurs noyés dans une conduite remplie d'huile à haut isolement en équipression avec l'eau de mer, soit à une canalisation résistant à la pression. La première solution est actuellement adoptée sur le bathyscaphe. Les fils sont tirés jusqu'à une deuxième boîte de jonction, à vessie d'équilibrage, située sur le pont du navire et de là arrivent à un bouchon étanche d'un type analogue à celui représenté par la fig. 2. Le passage au travers de la paroi de la sphère se fait par un tube en acier inoxydable vide, résistant à la pression, dont l'extrémité dans la sphère est munie d'un deuxième bouchon étanche.

Les extrémités des broches (2) sont effilées en pointe et débouchent dans une cavité cylindrique (5) en Perspex dont le fond est percé de trois ouvertures prolongées par des cylindres creux (6) en regard des trois broches. La cavité est fermée par un bouchon à vis (8) et remplie par l'orifice (9) d'huile silicone. L'équilibrage des pressions se fait par la canalisation (7).

Pour mettre l'électrode en place, le plongeur dévisse le couvercle (8). L'huile silicone reste emprisonnée dans le cylindre (5). L'opérateur introduit les broches femelles de l'électrode dans les conduits (6). Les extrémités effilées des conducteurs (2) percent le Parafilm protégeant les broches, et la mise en place de l'électrode s'achève par le serrage de la bague à vis (fig. 1A).

Le plongeur peut alors enlever le fond amovible (7) et l'électrode est à ce moment prête à l'emploi. Il est préférable, lorsque les circonstances le permettent, d'enlever la pièce (7) sur les lieux de plongée. Elle protège en effet l'électrode pendant le remorquage du bathyscaphe. La sonde résiste toutefois au remorquage sans cette protection. Lorsqu'on

retire la sonde, il suffit de remettre le couvercle (8) (fig. 2) sur la boîte de jonction, de protéger l'électrode par la pièce (7) (fig. 1A), afin qu'elle ne soit jamais manipulée à sec une fois ramenée à l'air.

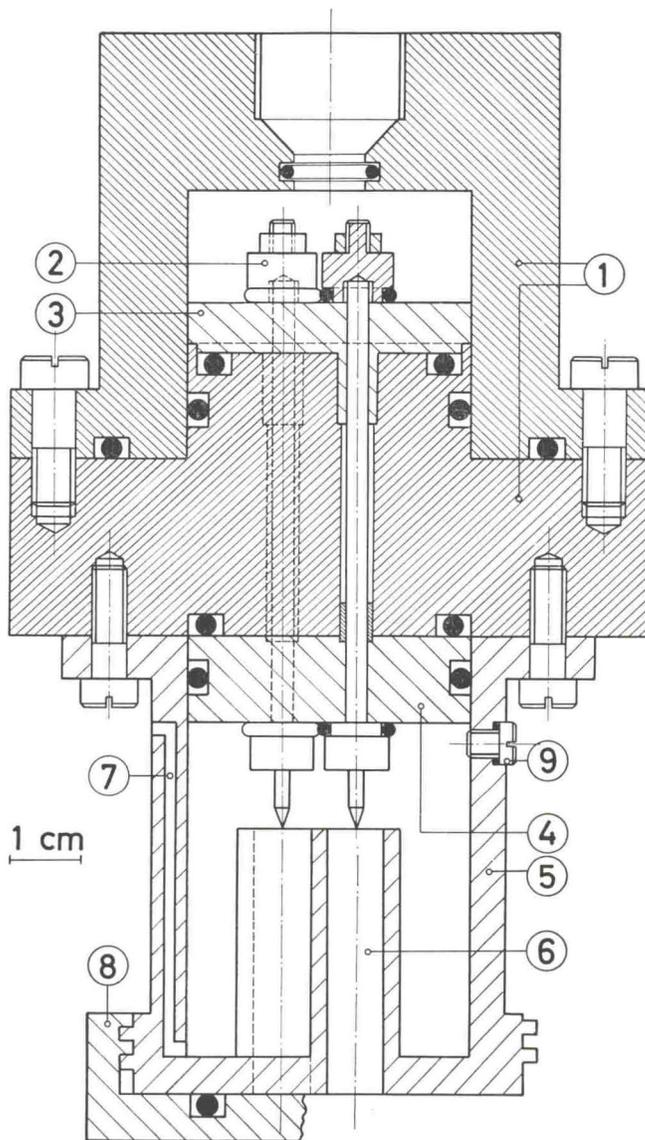


FIG. 2. — Vue en coupe de la boîte de jonction à huile silicone permettant la mise en place de la sonde pH sous l'eau (voir texte).

3. — Amplificateur électronique

L'amplificateur est constitué par une version transistorisée du montage utilisé précédemment [DISTÈCHE & DUBUISSON, 1960], l'étage d'entrée étant constitué par deux lampes électrométriques Raytheon 5881. Le châssis de commande comprend deux circuits potentiométriques pour la mesure successive du pH et du rh. Un contacteur rotatif à haut isolement, mû par un moteur électrique démultiplié, connecte successivement l'électrode de verre et l'électrode de platine ou d'or au circuit potentiométrique de mesure, et une position est prévue pour la lecture du niveau zéro de l'instrument. Les mesures peuvent se faire par la lecture des cadrans des potentiomètres et des indications d'un milliampèremètre servant d'instrument de zéro. Une sortie est prévue pour l'enregistrement continu qui fait apparaître, au rythme du sélecteur d'électrodes, trois traces sur le papier de l'enregistreur : l'une correspondant au pH, l'autre au zéro, la troisième au rh. L'instrument peut être connecté pour ne mesurer que le pH et le zéro dans le cas où la troisième électrode n'est pas utilisée et cela sans temps mort au niveau du sélecteur.

Les lectures directes peuvent se faire à 0,3 mV près, 10 mV produisant une déviation de 5 cm sur l'enregistreur Meci dont le bathyscaphe est équipé. L'amplificateur possède une ample réserve de gain et sa stabilité est excellente.

4. — Résultats

La figure 3 reprend les mesures réalisées les 4.10.59 et 3.11.59 [DISTÈCHE & DUBUISSON, 1960]. La courbe 4 décrit les données recueillies au cours d'une plongée effectuée au large de Toulon le 14.11.63. Les courbes donnent les différences en mV entre le potentiel de l'électrode en surface (S_1, S_2, S_3, S_4) et le potentiel mesuré à différentes profondeurs à la descente et à la montée, sans correction de température. Les tracés 1, 3 et 4 sont construits à partir de mesures obtenues par lecture directe; 2 et la partie de 3 au voisinage du fond ont été relevés sur des enregistrements continus. La droite 3' représente la variation de pH que subit l'eau de mer sous l'influence de la pression [DISTÈCHE, 1959].

Les courbes de 1959 et celles de 1963 ont la même allure générale : une acidification initiale ($\sim 0,15$ unité pH) entre 0 et 500 m, suivie d'une diminution lente (0,05 unité pH) à partir de 500 m jusqu'au voisinage du fond où apparaît un léger gradient acide. La pente observée entre 500 m et 2 000 m correspond à l'effet de la pression sur le pH de l'eau de mer, ce qui implique que le rapport $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ reste constant.

Les valeurs absolues de pH pour la courbe 4 sont les suivantes, en bon accord avec celles obtenues pour les courbes 1, 2, 3 : surface (16,5° C) : descente : 8,12 - montée 8,17; fond 2 600 m (13° C) : 7,93.

Les valeurs d'étalonnage de l'électrode avant la plongée et au retour étaient identiques (solution étalon : tampon acétate pH 4,6, chlorinité 19 ‰, eau de mer de pH 7,86, mesurées au laboratoire au moyen d'une cellule à électrode de verre et électrodes de calomel saturé).

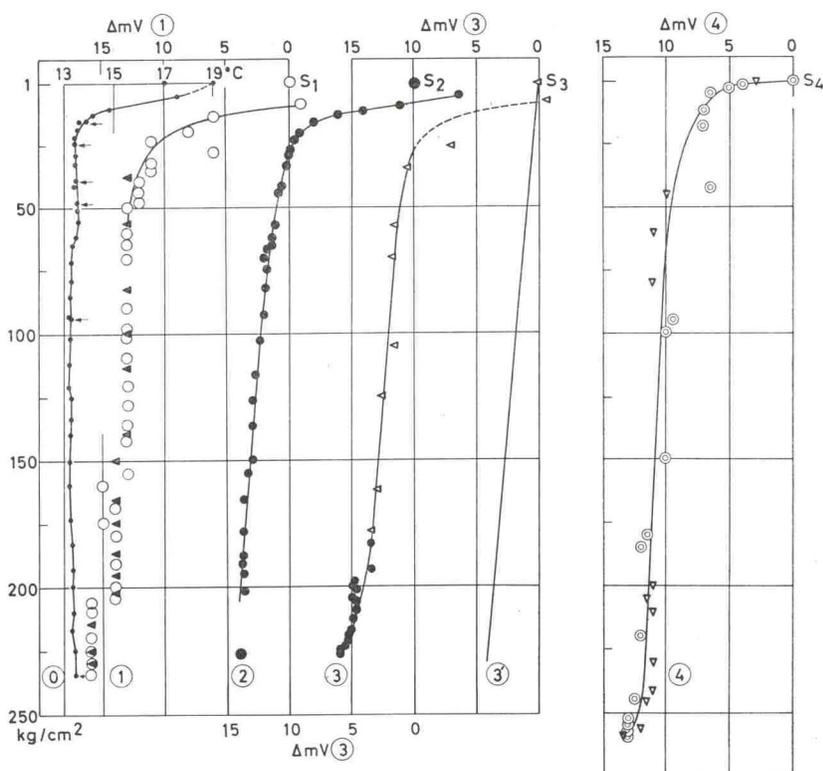


FIG. 3. — Distribution du pH relevée au cours de trois plongées en bathyscaphe en Méditerranée.

0 : courbe de température relevée au cours de la plongée du 3.11.59.

1 : plongée du 4.10.59 (7h 45 - 13 h) descente : ○ ; montée : ▲.

2 : plongée du 3.11.59 (8 h 07 - 12 h 41) montée.

3 : plongée du 3.11.59 (8 h 07 - 12 h 41) descente.

3' : effet de la pression sur le pH de l'eau de mer.

4 : plongée du 14.11.63 (1 h 40 - 6 h 30) : descente : ▽ ; montée : ⊙.

Les variations de pH sont indiquées en millivolts par rapport aux potentiels mesurés en surface (S₁, S₂, S₃, S₄) sans correction de température.

Les courbes de 0 à 3' sont reprises de DISTICHE et DUBUISSON [1960].

Une différence importante se marque toutefois au niveau de l'inflexion initiale, qui se localise vers 100 m sur la courbe 4 et vers 250 m environ sur les autres tracés.

On notera également que les accidents alcalins observés entre 50 et 100 m en 1959 ont disparu sur la courbe de 1963. Ces changements pourraient refléter les modifications de structure qui se produisent dans les eaux superficielles en Méditerranée à l'approche de l'hiver [MINAS].

La plongée (1) a lieu tout au début du mois d'octobre. A cette époque, il existe toujours dans ce secteur de la Méditerranée et particulièrement devant les côtes, une thermocline bien individualisée, l'interface de cette dernière séparant deux couches de densités nettement différentes et dont les principales caractéristiques sont très particulières : au niveau de la thermocline, le gradient des facteurs autres que la température ($S_{\text{‰}}$ et O_2) présente une discontinuité nette. Or, d'une façon générale, au cours des mois d'octobre et novembre, plus tard ou plus tôt, selon les conditions météorologiques, la thermocline commence à disparaître graduellement, par suite du refroidissement automnal accompagné d'un brassage des niveaux supérieurs par les vents.

La plongée du 3 novembre 1959 [courbes (2) et (3)] s'effectue également dans une structure thermique post-estivale, quoique déjà évoluée. En effet, la courbe de température indique encore pour les premiers 50 m une eau chaude ($17^{\circ}5 \leq T^{\circ} \leq 19^{\circ}$).

La plongée du 14 novembre 1963 paraît traverser une structure hydrologique encore beaucoup plus évoluée. La température superficielle de $16,5^{\circ}$ prouve que la thermocline a pratiquement disparu, ce qui s'accompagne du mélange des deux couches préexistantes.

Ceci expliquerait la disparition des « accidents alcalins » entre 50 et 100 m et, en restant prudent, peut-être le relèvement du point d'inflexion, à condition que le mélange se soit déjà effectué jusqu'à 200 m à la mi-novembre. On admet en effet généralement que ce n'est qu'en février et mars que toute la colonne d'eau s'homogénéise jusqu'à ces profondeurs.

Les plongées ont toutes été faites en des points distants de quelques kilomètres seulement, ce qui semble éliminer tout facteur de position géographique. Toutefois, la structure hydrologique superficielle évolue rapidement de la côte vers le large. Par ailleurs, les structures changent d'une année à l'autre et seuls des relevés systématiques intéressants, outre le pH, la salinité et la température, permettraient d'expliquer sans équivoque les changements observés.

Enfin, le fait que la plongée de 1964 a été faite de nuit (1 h 40 - 6 h 30) tandis que les autres furent réalisées de jour (7 h 45 - 13 h, 8 h 07 - 12 h 41), constitue un facteur qui ne peut que contribuer également à l'effacement des accidents alcalins observés dans la zone euphotique mais que l'on ne peut que difficilement invoquer pour expliquer le relèvement de la couche de gaz carbonique profonde, étant donné les retards dus à la diffusion.

Le fait que le pH de surface est plus alcalin au retour qu'au départ sur le tracé 4 peut s'expliquer par l'agitation de la mer beaucoup plus forte à la remontée, accélérant ainsi les échanges avec l'atmosphère.

On retrouve sur le même tracé un point à première vue aberrant, vers 400 m, mais qui se retrouve vers 250 m sur les courbes 1 et 3 à la descente (c'est-à-dire à des moments de la journée assez voisins). Il pourrait s'agir là d'une discontinuité intéressante, dont l'origine devrait être déterminée par des recherches ultérieures qui porteraient sur l'ana-

lyse d'échantillons d'eau recueillie dans la zone, dont le repérage serait réalisé par des mesures de pH faites à vitesse de descente ou de montée réduite.

Le petit nombre de mesures reportées sur la courbe 4 pendant la descente s'explique par le fait que la plongée s'est effectuée trop rapidement au début, 1 000 m ayant été atteint en 20 minutes.

Il convient encore de signaler que, lors de manœuvres sur le fond, le bathyscaphe est passé dans un nuage de boue créé par ses hélices quelques instants auparavant. Une variation de 12 mV, impliquant une alcalinisation de 0,2 pH environ, a été enregistrée pendant la traversée du nuage, le pH revenant à la normale en eau claire. Ceci montre qu'il convient d'être prudent lors de l'analyse éventuelle d'échantillons d'eau recueillis en aveugle, du voisinage du fond.

Les résultats obtenus jusqu'ici nous paraissent fort encourageants. Ils démontrent qu'il est possible de faire *in situ* des mesures de pH avec une précision de très loin supérieure aux mesures que l'on peut faire sur des échantillons remontés en surface et d'obtenir des courbes de distribution permettant une analyse fine des couches d'eau.

Au cours de la plongée de 1963, de nombreux essais de détermination du rh ont été faits en utilisant une électrode de platine. Les résultats ont été décevants, les valeurs observées à la descente n'ayant pu être reproduites à la montée. Le potentiel de l'électrode est peu stable, fluctue avec la vitesse de plongée et il semble que le platine se polarise ou adsorbe de l'oxygène. La difficulté de mesurer le rh en présence d'oxygène dissous est d'ailleurs bien connue. Les mesures de rh n'auront sans doute de signification que dans les sédiments et nous tenterons d'adapter la sonde à ce genre de mesures.

*
* *

L'auteur remercie vivement le Commandant HOUOT et l'équipage du bathyscaphe *Archimède* pour l'aide qui lui a été fournie au cours de ces essais, ainsi que Monsieur H.J. MINAS, du Centre d'océanographie d'Endoume, pour ses très intéressants commentaires au sujet de la structure hydrologique de la Méditerranée.

Ce travail a été entrepris avec l'aide du Centre belge d'océanographie.

Résumé

Une sonde à électrode de verre équipant le bathyscaphe *Archimède* a permis de mesurer la distribution du pH en Méditerranée, jusqu'à 2 650 m de profondeur. La sonde s'adapte à une boîte de jonction immergée, à huile silicone, et peut être placée et enlevée par un plongeur.

Abstract

A glass electrode assembly has been used on the French Bathyscaphe *Archimède* to obtain a pH distribution curve from 0 to 2650 m in the Mediterranean Sea. The cell is attached to a silicone oil filled junction box and can be placed or removed by a diver.

Новый прибор с электродом из стекла для непосредственного измерения pH на больших морских глубинах.

Результаты, полученные во время технического погружения батискафа "Архимед" в Средиземном море.

Альберт ДИСТЭШ

Краткое содержание

Зонд с электродом из стекла, находящийся на батискафе Архимед позволил измерить распределение pH в Средиземном море до глубины в 2 650 м. Зонд устанавливается на соединительной погруженной коробке с силиконовым маслом, и может быть установлен или снят оператором.

Références bibliographiques

- DISTÈCHE (A.), 1959. — pH measurements with a glass electrode withstanding 1500 kg/cm² hydrostatic pressure. *Rev. sci. Instrum.*, **30**, pp. 474-478.
- DISTÈCHE (A.), 1962. — Electrochemical measurements at high pressures. *J. electrochem. Soc.*, **109**, pp. 1084-1092.
- DISTÈCHE (A.) & DUBUISSON (M.), 1960. — Mesures directes de pH aux grandes profondeurs sous-marines. *Bull. Inst. océanogr. Monaco*, **57**, n° 1174, 8 p.
- MINAS (H.J.). — *communication personnelle*.