

Version : 2020

Date de création : avril 2008

Date de dernière modification : 08 septembre 2019

Détermination de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler

Rédigé par :

Ornella Passafiume
Louise Oriol
Oriane Jolly
Nicole Garcia

Révision :

Emilie Grossteffan
Peggy Rimmelin-Maury

Visé par :

Nicole Garcia, responsable
qualité national
Le : 31 Janvier 2020



I - Introduction

La concentration en oxygène dissous est un paramètre utilisé pour mesurer la qualité du milieu marin. Sa concentration est liée aux paramètres physico-chimiques et à l'activité biologique et il est très important pour la vie dans le milieu aquatique. Les teneurs en oxygène dissous dans l'eau de mer sont influencées par des facteurs physiques (température, salinité), mécaniques (vent, brassage) et biologiques (photosynthèse, respiration, dégradation des matières organiques). Les concentrations en oxygène dissous sont exprimées en millilitres par litre.

La méthode utilisée pour mesurer l'oxygène dissous est celle proposée par Winkler (1888). Elle exploite la capacité d'un sel de manganèse à réagir en milieu fortement basique avec l'oxygène dissous de l'échantillon. En abaissant le pH de cette réaction, les ions iodure préalablement ajoutés dans le réactif, vont produire de l'iode. Ce dernier composé est dosé par une solution étalonnée de thiosulfate.

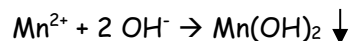
La précision souhaitée est de 0,5% mais pour certains titrateurs récents (ex : Brest), elle peut être <0.1%. D'après Strickland et Parsons (1972), le domaine d'application varie de 0.06 à 90 ml/l d'oxygène.

Principe du dosage

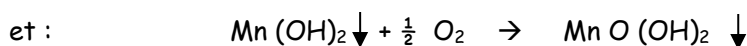
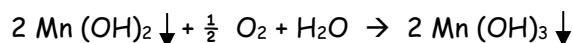
L'analyse des échantillons est effectuée par titrimétrie avec détection du point d'équivalence par une méthode potentiométrique avec utilisation d'un titreur Métrohm®.

Réaction chimique

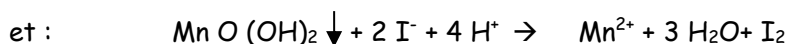
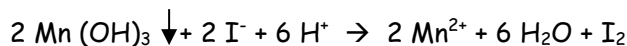
On ajoute à l'eau de mer une solution de manganèse II que l'on précipite par une base forte :



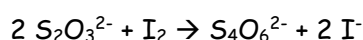
Une réaction en milieu hétérogène entre le précipité ainsi formé et l'oxygène dissous fait passer le métal à des degrés d'oxydation supérieurs (III et IV) :



Lorsque la réaction est terminée le milieu est acidifié (redissolution du précipité) ; la solution contenant des ions iodure (ayant été introduits avec la base forte), il y a formation d'iode avec retour du manganèse au degré d'oxydation II :



L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :



Il faut deux moles de thiosulfate pour doser une mole d'iode elle-même libérée par $\frac{1}{2}$ mole d'oxygène. Donc 4 moles de thiosulfate pour une mole d'oxygène.

II - Précautions particulières

Concernant l'échantillonnage, les principales précautions sont, d'une part d'éviter tout contact entre l'échantillon et l'atmosphère (échange d'oxygène entre l'échantillon et l'atmosphère), et d'autre part d'éviter de biaiser les volumes mis en jeu.

L'échantillonnage pour l'analyse de l'oxygène dissous doit impérativement être effectué dès la remontée de la bouteille Niskin, et avant tout autre prélèvement. La difficulté repose sur le remplissage du flacon de prélèvement, au cours duquel des bulles d'air risquent de rester emprisonnées s'il est trop turbulent, ce qui aura pour conséquence de fausser les résultats (le flux d'échange est proportionnel à la turbulence et à la différence de concentration entre l'atmosphère et le milieu à doser). C'est notamment pour ces raisons qu'il est important de remplir le flacon à partir du fond à l'aide d'un tuyau en silicone. Les variations thermiques lors du stockage doivent être minimisées.

Les principales sources d'erreur inhérentes au dosage lui-même concernent :

- La volatilisation de l'iode, d'autant plus importante que le milieu est acide et/ou qu'il est appliqué une trop grande turbulence
- L'adjonction d'oxygène avec les réactifs
- La consommation ou production d'iode par les impuretés des réactifs
- L'oxydation de l'iodure à l'air

Toutes les manipulations impliquant de l'acide doivent être faites sous hotte avec port de blouse, de gants et de lunettes de protection

III - Matériel et appareillage utilisé

Flacons en verre borosilicate de 180ml environ à bouchon plongeant et collerette,

Deux distributeurs de réactifs ou distributeurs à seringue,

Tuyau souple en silicone de diamètre intérieur inférieur à 4mm muni d'un embout facilement adaptable aux robinets des Niskins®,

Erlenmeyers de 100/150 ml

Barreaux aimantés,

Micropipettes avec pointes adaptées,

Un distributeur pour l'acide,

Titreur Metrohm® (DMS 716, 702 SM, Titrino Plus 848, 916 Titouch par exemple) muni d'une électrode de platine,

Balance permettant de peser les flacons pleins d'eau (soit 500g environ),

Gants non talqués,

IV - Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés doivent être de qualité analytique :

Chlorure de manganèse tétrahydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$),

Iodure de sodium (NaI),

Soude (NaOH),

Acide sulfurique (H_2SO_4),
Thiosulfate ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$),
Iodate de potassium (KIO_3)

V - Préparation du matériel

Calibrage des flacons (à 0.05g près) à refaire 1 fois /an

Laver les flacons à l'HCl 1.2N, les rincer abondamment à l'eau déionisée, puis les sécher à l'étuve (c'est la seule et unique fois que le flacon doit être mis dans une étuve), pendant plus de 24h.

Les laisser revenir à température ambiante avant de les boucher.

Penser à numéroter chaque flacon ainsi que son bouchon.

Vérifier que la balance est calibrée, et sous tension depuis au moins une heure. Peser 3 fois les flacons vides après les avoir bien essuyé avec un chiffon antistatique, (porter des gants non talqués). Faire la moyenne des trois pesées (P_1). Les remplir d'eau déionisée, équilibrée à la même température que les flacons et la balance. Bloquer le bouchon. Essuyer le flacon avec un chiffon propre et particulièrement au niveau du col.

Rincer les flacons avec une pissette d'alcool. Essuyer les flacons avec un chiffon antistatique.

Peser, et recommencer l'opération de remplissage et de pesée 2 fois. Calculer la moyenne des trois pesées (P_2).

Noter la température de l'eau dans le flacon après chaque pesée. Calculer la moyenne des trois températures.

Calculer le volume d'après la relation : $V(ml) = [P_2(g) - P_1(g)] / \rho_t(g/cm^3)$

ρ_t est la masse volumique de l'eau distillée à la température t ($^{\circ}C$), calculée suivant la formule :

$$\rho_t (g/cm^3) = 1.0003 - (0.000005 * t^2) + (0.000001 * t) \text{ (ou table donnée dans Aminot \& Kérouel, p.25).}$$

La procédure détaillée (avec le fichier de calcul associ e) fait l'objet d'un protocole spécifique disponible sur l'intranet.

VI - Préparation des réactifs

Réactif 1 (R_1) : Solution de $MnCl_2$

Dissoudre 600 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dans 600 ml d'eau distillée. Ajuster à 1 litre.

Stocker dans une bouteille en verre ou en plastique

Concentration à utiliser : 6,0ml par litre d'échantillon

Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante.

Réactif 2 (R_2) : Solution basique d'iodure de Na

Dissoudre 600 g de NaI dans environ 300ml d'eau Milli-Q

Dissoudre **en refroidissant** 320 g de NaOH dans 400 ml d'eau Milli-Q.

Mélanger ces 2 solutions en versant rapidement la solution de NaOH dans la solution de NaI et ajuster à 1 litre. Etant donn e la forte concentration de ces réactifs, ils ne deviennent en général clairs, qu'après cette opération.

Concentration à utiliser : 6,0ml par litre d'échantillon.

Cette solution se conserve en principe indéfiniment à température ambiante, mais la renouveler dès qu'elle prend une teinte brunâtre.

Réactif 3 (R₃): Solution d'H₂SO₄ 10N (28%).

Ajouter lentement 280 ml d'H₂SO₄ concentrée à 700 ml d'eau distillée. **Attention : réaction exothermique !!!**

Refroidir et ajuster à 1 litre. Transférer dans un flacon bien hermétique.

Concentration à utiliser par échantillon : 6.0ml par litre.

Cette solution se conserve indéfiniment à température ambiante.

Solution de thiosulfate 0,01 N : Dissoudre 2,48 g de Na₂S₂O₃.5H₂O dans de l'eau distillée et ajuster à 1 litre. Conserver à température ambiante. Cette solution est instable, il est préférable de la préparer tous les 15 jours, même si elle est titrée avant chaque utilisation par la solution d'iodate de potassium.

Solution étalon d'iodate de potassium : Trois protocoles de préparation sont proposés :

- 1) Sécher à 105°C pendant 1 heure du KIO₃ de pureté analytique (99,9% pur). Laisser refroidir au dessiccateur puis peser exactement 0,3567 g en milieu anhydre pour obtenir une solution 0.01N ou 3,567g pour obtenir une solution 0,1N. Dissoudre dans l'eau déionisée et ajuster à 1 litre. Attention : la dissolution ne s'effectue que lentement.
- 2) A partir d'une ampoule titrisol Merck (ref. 1.09917 Titrisol), en suivant scrupuleusement le protocole de préparation indiqué. Cette solution est stable indéfiniment à condition de la conserver à l'abri de la lumière et d'éviter toute évaporation et variation thermique. Il est donc préférable de la stocker dans plusieurs flacons hermétiquement fermés et de limiter leur utilisation à une année maximum après la première ouverture.
- 3) On peut également utiliser un standard certifié CSK de Potassium Iodate (KIO₃) à 0.0100N (Fournisseur : SOBIODA-WAKO ref W1W034-10251) qui s'utilise tel quel sans dilution. Pensez à préparer un flacon aliquot afin de ne pas pipeter dans la bouteille directement.

VII - Prélèvement et conditionnement

Le prélèvement Oxygène est le premier à effectuer lorsque la bouteille Niskin arrive sur le pont, immédiatement après sa remontée.

- * Dévisser l'évent d'arrivée d'air qui se trouve dans la partie supérieure de la Niskin
- * Adapter au robinet de la Niskin le tuyau en silicone (à laisser dans de l'eau propre entre 2 utilisations).
- * Laisser ouvert le robinet de la Niskin durant tout l'échantillonnage (rinçages et remplissages).
- * Purger le tuyau souple afin qu'il n'y reste aucune bulle.
- * Réguler le flux d'eau par pincement du tuyau avec les doigts. Le réglage du débit doit être évolutif avec les différentes phases de remplissage : très faible au début jusqu'à ce que le tuyau soit immergé, puis un peu plus rapide sans turbulence, puis de nouveau faible lors de la sortie du tuyau silicone.
- * Rincer au moins 2 fois le flacon de prélèvement avec le bouchon.
- * Remplir le flacon en maintenant le tuyau au fond de la bouteille sans provoquer de turbulence.
- * Laisser déborder 2 fois le volume du flacon.

- * Retirer le tuyau lentement sans arrêter l'écoulement de l'eau du flacon. Le flacon doit être rempli à ras bord.
- * Ajouter immédiatement les réactifs 1 puis 2 (6ml de réactif par litre d'échantillon) en plaçant l'embout du distributeur de réactif sous la surface de l'échantillon afin de ne pas introduire de bulle d'air. La longueur des tuyaux ayant été ajustée préalablement pour que le R1 soit ajouté à 2 cm du fond du flacon et le R2 à 3cm. *
- * Boucher la bouteille sans emprisonner d'air puis mélanger par plusieurs retournements **pendant au moins une minute**.
- * Agiter une seconde fois les flacons, environ 15 mn plus tard ou dès le retour au laboratoire **pendant au moins une minute**.

VIII - Conservation et stockage

- * Conserver les flacons à l'obscurité en évitant le dessèchement du rodage, soit en immergeant complètement les flacons dans l'eau soit en remplissant la collerette d'eau.
 - * Eviter les variations de température en les maintenant dans l'eau (tampon thermique).
 - * Analyser les échantillons au moins 6h et au plus tard 1 mois après le prélèvement (dans ce dernier cas, l'immersion des flacons dans l'eau évite le dessèchement du rodage par évaporation de l'eau de la collerette).
- La conservation des échantillons peut durer plus d'un mois pour des échantillons peu chargés en matière organique (Aminot & Kérouel).*

IX - Détermination du titre de la solution de thiosulfate

<p>A déterminer à chaque série de dosages, et en tout cas à chaque nouvelle préparation de réactifs.</p>

Une heure avant l'analyse, allumer le titreur (ON/OFF), ouvrir l'évent de l'électrode et la mettre en mode mesure. Stopper ensuite l'électrode, l'enlever de son compartiment de stockage et la rincer ainsi que la pointe d'ajout à l'aide de la pissette d'eau mQ sur toute la hauteur usuellement immergée. Essuyer très délicatement avec du papier absorbant.

Dans une série de 6 Erlenmeyer de 150mL : verser 90 mL d'eau mQ, et ajouter un barreau aimanté (1cm de long). Prendre le premier erlenmeyer, ajouter une 1 dose de H₂SO₄ 10N (R3) mettre sous agitation 10 secondes puis ajouter 1 dose de R2 agitation 10 secondes.

Important : A noter que cet étalonnage du thiosulfate est à effectuer sans ajouter le réactif 1 (Aminot et Kérouel, 2004) afin d'éviter tout risque de formation d'un précipité de manganèse.

Rajouter dans le flacon 10 ml d'iodate de potassium 0,01N (ou 1 ml d'iodate de potassium 0,1N). La pointe doit être au plus proche de la surface du liquide afin que la dernière goutte soit « prise en compte ». La solution vire au jaune.

Mettre l'agitateur magnétique à une vitesse soutenue tout en évitant les projections de goutte sur les parois et sans créer un vortex qui entraînerait des bulles vers le fond du flacon.

Détection potentiométrique

Immerger l'électrode et le distributeur de titrant. Mettre en route l'agitation, qui doit rester soutenue tout en évitant un vortex. L'électrode ne doit pas toucher le col de la bouteille. Attendre que l'iode soit mélangé de manière homogène avant la distribution du thiosulfate.

Ajuster :

Procéder par dosage monotone ou dynamique en fonction de l'appareil :

Exemple de dosage dynamique :

Le débit de thiosulfate est variable au cours du temps. Le débit très faible au tout début augmente rapidement pour arriver à 20ml/min pendant le plateau du début. Le débit va ensuite diminuer, dès le début de l'inflexion de la courbe, pour arriver à un débit très faible avec des incréments minimaux de 10 μ l et des temps de pause entre chaque ajout de 10 à 20 secondes. A l'arrivée du second plateau, le débit peut réaugmenter avant l'arrêt de l'appareil et la détection du point d'inflexion.

Exemple de dosage monotone :

- Le volume initial de thiosulfate : 60 à 70% du volume attendu
- Le volume dispensé à chaque injection : 20 μ l
- La vitesse d'addition du thiosulfate : 0,1ml/mn
- La pause entre 2 additions : 2s

Ces constantes ne sont données qu'à titre indicatif et peuvent varier d'un appareil à l'autre. Le logiciel calcule et affiche à la fin du titrage le point équivalent.



Le respect de la chronologie et du timing des différentes étapes est très important car l'iode est volatil. Il faut absolument veiller à optimiser la zone de travail : tout le matériel doit être mis à portée de main (pipette, réactif, agitateur) afin de perdre le moins de temps aux différentes étapes de la séquence de mesure des flacons.

La courbe de titrage se trace automatiquement. A la fin du titrage, la burette se remplit puis apparaît le résultat du volume au point d'équivalence (V_s) et du titre du Thiosulfate (N_s). Ces deux valeurs sont à noter dans le cahier de laboratoire. Elles sont également mémorisées sur la clef USB Metrohm qui ponctuellement est à télécharger sur un PC de laboratoire pour certains appareils. Enlever l'erlen et rincer l'électrode et la pointe d'ajout à l'aide de la pissette d'eau mQ sur toute la hauteur préalablement immergée. Essuyer très délicatement avec du papier absorbant. Recommencer la procédure pour l'erlen suivant.

Calculer V_s en faisant la moyenne des volumes de thiosulfate jugés conformes pour la titration. Leur conformité est validée si l'écart-type de 4 à 5 de ces répliques consécutifs est inférieur 0,010 ml pour un volume de KIO_3 versé de 5 mL. Dans le cas contraire reprendre toute la procédure. Pour un volume de 10 ml de KIO_3 à 0,01N versé, le volume de thiosulfate équivalent doit être égal à 10ml. Dans le cas contraire, refaire le thiosulfate et éventuellement le KIO_3 .

X - Dosage des échantillons

Quand les réactifs ont été ajoutés et que l'oxygène a complètement réagi (précipité dans les 2/3 inférieurs du flacon) attendre au moins 6h avant de commencer l'analyse.

Purger l'embout du flacon d' H_2SO_4 (Réactif 3). Sécher le col du flacon d'échantillonnage et surtout la collerette. Ouvrir délicatement le bouchon pour éviter une perte de précipité éventuellement accolé au doigt plongeur. Faire glisser délicatement le long de la paroi un barreau aimanté (1,8cm de long pour les flacons d'environ 170ml). Rincer le col de la bouteille et le bouchon plongeant avec 1-2 ml d'eau distillée (facultatif).

XI - Mesure

Mettre le flacon sur l'agitateur magnétique à vitesse soutenue mais de manière à éviter les projections de goutte sur les parois. Eviter de créer un vortex trop virulent qui entraînerait des bulles vers le fond du flacon.

Ajouter à la pipette, au plus près de la surface de l'échantillon, le réactif 3 (6,0 ml par litre d'échantillon soit 1mL/flacon de 180mL). Sans reboucher, la procédure se poursuit automatiquement par 30 à 60 secondes d'agitation permettant la dissolution complète du précipité.

Détection potentiométrique

L'électrode ne doit pas toucher le col de la bouteille. Immerger l'électrode et le distributeur de titrant. Mettre en route l'agitation.

Le dosage automatique commence ensuite par l'ajout du thiosulfate. La courbe de titrage se trace automatiquement, via un dosage monotone ou dynamique.

Exemple de dosage dynamique :

Le débit de thiosulfate est variable au cours du temps. Le débit très faible au tout début augmente rapidement pour arriver à 20ml/min pendant le plateau du début. Le débit va ensuite diminuer, dès le début de l'inflexion de la courbe, pour arriver à un débit très faible avec des incréments minimaux de $10\mu L$ et des temps de pause entre chaque ajout de 10 à 20 secondes. A l'arrivée du second plateau, le débit peut ré augmenter avant l'arrêt de l'appareil et la détection du point d'inflexion.

Exemple de dosage monotone :

Ajuster :

- Le volume initial de thiosulfate : 60 à 70% du volume attendu
- Le volume dispensé à chaque injection : $20\mu l$
- La vitesse d'addition du thiosulfate : 0.1ml/mn
- La pause entre 2 additions : 2s

Ces constantes ne sont données qu'à titre indicatif et peuvent varier d'un appareil à l'autre.



Le respect de la chronologie et du timing des différentes étapes est très important car l'iode est volatile. Il faut absolument veiller à optimiser la zone de travail : tout le matériel doit être mis à portée de main (pipette, réactif, agitateur) afin de perdre le moins de temps aux différentes étapes de la séquence de mesure des flacons.

Le logiciel calcule et affiche à la fin du titrage le point équivalent.

Soit V_e , le volume de thiosulfate consommé par l'échantillon et la concentration en oxygène en mL/L (C). Ces deux valeurs sont à noter dans le cahier de laboratoire. Elles sont également mémorisées sur la clef USB Metrohm qui ponctuellement est à télécharger sur un PC de laboratoire pour certains appareils.

Enlever le flacon et rincer l'électrode et la pointe d'ajout à l'aide de la pissette d'eau mQ sur toute la hauteur préalablement immergée. Essuyer très délicatement avec du papier absorbant. Recommencer la procédure pour un échantillon suivant.

En fin de série analytique, reboucher l'évent de l'électrode, puis la ranger dans le compartiment de stockage prévu. Veiller à maintenir un niveau suffisant d'électrolyte (KCl 3M).

Détermination du blanc chimique (à faire selon l'appareil de titration utilisé)

A déterminer régulièrement, et en tout cas, à chaque nouvelle préparation de réactifs.

Remplir d'eau Milli-Q, un flacon de prélèvement. Ajouter 1 dose de R3 + 1 dose de R2 + 1 dose de R1 (boucher et agiter parfaitement entre chaque addition). Ajouter 1ml de solution de KIO_3 0,01N. Titrer immédiatement par le thiosulfate en s'arrêtant exactement au point d'équivalence.

Soit V_1 ce volume.

Ajouter à nouveau 1 ml de KIO_3 0,01N, et titrer. Soit V_2 ce volume. La différence ($b = V_1 - V_2$) donne la valeur du blanc chimique

Si le blanc est positif, les réactifs contiennent de l'iode ; si le blanc est négatif, des impuretés contenues dans les réactifs piègent l'iode contenu dans le KIO_3 ajouté. Avec des réactifs de qualité, ce blanc est négligeable ; s'il dépasse 0.1ml/l d'oxygène, renouveler les réactifs (Aminot et Kérouel, 2004).

XII - Calculs

Tous les volumes étant exprimés en millilitres, on pose :

V_f : volume du flacon d'échantillonnage

V : volume de réactifs introduits ($R_1 + R_2$)

V_t : volume sur lequel est fait le titrage (peut être égal à V_f)

V_e : volume de thiosulfate consommé par l'échantillon

N_t : titre du thiosulfate

V_s : volume de thiosulfate consommé pour sa standardisation

Ni : titre de l'iodate utilisé pour la standardisation

Vi : volume d'iodate utilisé pour la standardisation

b : blanc chimique

Titre du thiosulfate :

$$Nt = \frac{Ni Vi}{(Vs-b)}$$

$$[O_2] \text{ ml/litre} = \frac{Nt \times (Ve-b)}{4} \times 22.392 \times \frac{1000}{Vt} \times \frac{Vf}{Vf-V}$$

$$[O_2] \text{ } \mu\text{moles/litre} = \frac{Nt \times (Ve-b)}{4} \times 22.392 \times \frac{1000}{Vt} \times \frac{Vf}{Vf-V} \times 44,66$$

XIII - Critères qualités - Erreur Maximale Tolérée

Les valeurs de Vi et b avec calcul de la moyenne et écart-type sont consignées pour archivage des critères qualités. Les critères qualité sont :

- pour Vi : un écart-type de 0.010ml max lors de l'étalonnage du KIO₃ pour un volume d'ajout de 5 ml. Notons que le critères des 0.01 ml est à vérifier pour des volumes de KIO₃ différents de 5 ml.
- pour les échantillons : un écart-type sur la concentration d'oxygène compris entre 0.002 à 0.010 mL/L (0.006 en moyenne), soit un coefficient de variation <0,1% de la concentration.

XIV- Entretien du matériel

Après la mesure, rincer les flacons à l'eau puis à l'eau déionisée. Sécher à température ambiante. Si des traces jaunes persistent même après lavage, utiliser une solution d'H₂SO₄ à 20% pour le nettoyage des flacons.

XV - Conservation des réactifs et entretien de l'appareillage

Le thiosulfate doit être conservé à l'abri de la lumière. Rincer l'électrode après chaque mesure avec de l'eau déionisée. Conserver l'électrode dans une solution de KCl [3M].

Entre les séries de mesures, protéger l'appareil de mesure afin d'éviter les contaminations par la poussière.

XVI - Evacuation des essais et déchets

Après dosage, les échantillons doivent être vidés dans des bidons à déchets et évacués selon les règles d'hygiène et sécurité en vigueur dans le laboratoire.

XVII - Bibliographie

- Aminot A., Kérouel R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, 336p.
- Carpenter, J.H. 1965. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnology Oceanography*, 10, 135-140.
- Carpenter, J.H. 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnology Oceanography*, 10, 141-143.
- Carritt, D.E. & J.H. Carpenter. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea-water; a NASCO report. *J. Mar. Res.* 24, 286-318.
- Copin-Montégut, G. 1996. *Chimie de l'eau de mer*, Institut océanographique, Paris, 319p.
- Culberson, C.H. 1991. WHP Operations and Methods, Dissolved Oxygen. WHP Office Report WHPO 91-1. WOCE Report No. 68/91. Woods Hole, Mass., USA.
- Dickson, 1996. Determination of dissolved oxygen in sea water by Winkler titration. WHP
- Murray, C.N., Riley J.P. & T.R.S. Wilson. 1968. The solubility of oxygen in Winkler reagents used for the determination of dissolved oxygen. *Deep-Sea Res.* 15, 237-238.

Annexes

Pour les fiches de sécurité, consulter le site de l'Institut National de Recherche et de Sécurité :
<http://www.inrs.fr>

Fiche sécurité des produits chimiques :

FDS_17_10102-17-7-Thiosulfate de Sodium

FDS_21_7758-05-6-Iodate de Potassium

FDS_27_13446-34-Chlorure de Manganèse

FDS_9_1310-73-2-Hydroxyde de Sodium

FDS_37_7664-93-9-Acide Sulfurique 95-97%