
BULLETIN DE L'INSTITUT OCÉANOGRAPHIQUE

(Fondation ALBERT 1^{er}, Prince de Monaco)

N° 1047 — 30 Juillet 1954

Instructions pratiques sur la détermination de la salinité de l'eau de mer par la méthode de titrage de Mohr-Knudsen

par Helge THOMSEN

avec une préface de Martin KNUDSEN

Deuxième Edition

revue avec la collaboration de M. MENACHE

(Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer)

(Ce Bulletin remplace le Bulletin n° 930 épuisé)

PREFACE

Depuis sa création en 1902, le Conseil international pour l'Exploration de la mer a employé comme méthode standard pour la détermination de la salinité de l'eau de mer, la détermination de sa chlorinité par titrage au nitrate d'argent. Pour s'assurer que tous les résultats obtenus par ce procédé sont indépendants de la date et du lieu de l'analyse, on détermine la chlorinité d'un échantillon quelconque d'eau de mer par comparaison avec une eau normale, dont la chlorinité a été déterminée sur la base d'une provision d'« eau normale primaire », préparée à Copenhague, en 1900.

En 1937, cette provision d'eau normale primaire étant presque épuisée, il fallut préparer une nouvelle « eau normale primaire » (*), dont la teneur en chlore fut déterminée sur la base de l'ancienne eau normale. On s'assura par là que les résultats de tous les titrages de chlore effectués sur la base de cette nouvelle eau normale étaient directement comparables aux anciens.

(*) J. P. JACOBSEN et Martin KNUDSEN. — Urnormal 1937, or Primary Standard Sea-Water 1937. (Association d'Océanographie Physique, Publication Scientifique n° 7, 1940.)

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 17489

Or, depuis la préparation du premier lot d'eau normale primaire, les valeurs officielles des masses atomiques ont été modifiées, et la chlorinité que l'on trouve sur la base de l'eau normale ne correspond plus exactement à celle définie à l'origine par Sørensen (1902) : « *Unter Chormenge versteht man (deshalb) das Gewicht einer mit der in 1 Kilo Meerwasser befindlichen gesammten Halogenmenge äquivalenten Chlormenge.* » (On appelle (donc) teneur en chlore, le poids d'une quantité de chlore équivalente à la quantité totale d'halogènes contenues dans un kilogramme d'eau de mer.)

Si l'on voulait maintenir cette définition, il faudrait, à tout changement du rapport des masses atomiques de certains éléments, recalculer la teneur en chlore des échantillons d'eau de mer, et on ne pourrait plus comparer directement les résultats de déterminations anciennes et nouvelles de la chlorinité ou de la salinité. Comme il est évidemment très important de pouvoir faire ces comparaisons, on a préféré profiter de la préparation de la nouvelle « eau normale primaire 1937 » pour modifier comme suit la définition de la chlorinité : « *The number giving the chlorinity in per mille of a sea-water sample is by definition identical with the number giving the mass in grams of « Atomgewichtssilber » just necessary to precipitate the halogens in 0.328 523 4 kilogram of the sea-water sample.* » (Le nombre donnant la chlorinité pour mille d'un échantillon d'eau de mer est, par définition, identique au nombre donnant la masse en gramme d'« Atomgewichtssilber » juste nécessaire pour précipiter les halogènes contenus dans 0.328 523 4 kilogramme de l'échantillon d'eau de mer.)

En adoptant cette définition, on a assuré une continuité dans les résultats des déterminations de la chlorinité de l'eau de mer. Un échantillon de l'argent qui a servi à l'établissement de la constante ci-dessus est conservé à Copenhague. Il constitue un étalon beaucoup plus durable que l'eau de mer en tubes scellés.

J'ai remis entre les mains de l'Association d'Océanographie Physique la charge que j'ai assumée depuis 1908 de la préparation de l'eau normale. Cette dernière continuera à être produite au Laboratoire Hydrographique, Charlottenlund (Danemark), par mes anciens collaborateurs.

Dans les pages qui vont suivre, on trouvera une description pratique de la manière d'effectuer le titrage de la chlorinité, tel qu'il est pratiqué dans mon laboratoire depuis de nombreuses années.

MARTIN KNUDSEN.

PREFACE A LA 2^e EDITION

Le texte de la précédente édition, paru au n° 930 du présent bulletin, avait été rédigé en langue danoise et traduit en français par un interprète n'ayant pas une connaissance suffisante de l'océanographie. De ce fait, le résultat n'a pas été aussi parfait que je l'aurais souhaité.

L'Institut Océanographique ayant exprimé le désir de rééditer cet article, j'ai préféré procéder à un remaniement du texte en collaboration avec M. M. Menaché, de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (O.R.S.T.O.M.).

La technique expliquée dans cette édition est la même que celle qui avait fait l'objet du n° 930 du présent bulletin. Mais le souhait des auteurs est que le nouveau texte ait gagné en clarté sur le précédent.

Copenhague, juin 1954.

HELGE THOMSEN.

PLAN

- I. — Définition.
 - II. — Base chimique de l'analyse.
 - III. — Matériel et produits nécessaires.
 - IV. — Description des instruments.
 - V. — Préparation des solutions.
 - VI. — Préparation des instruments.
 - VII. — Exécution pratique de l'analyse.
 - VIII. — Calcul des résultats.
-

I. — Définition

La teneur en chlore ou *chlorinité* Cl (‰) d'un échantillon d'eau de mer est définie par la formule :

$$Cl = 0,328\ 523\ 4\ Ag$$

où Ag désigne la masse en gramme de la quantité d'argent pur nécessaire pour précipiter la totalité des ions halogènes contenus dans un kilogramme de l'échantillon. Cl correspond approximativement au nombre de grammes d'ions Cl^- contenus dans un kilogramme de l'échantillon.

La *salinité* S (‰) correspondant à une chlorinité donnée Cl est la grandeur définie par la formule :

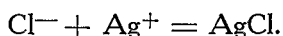
$$S = 0,030 + 1,805\ 0\ Cl.$$

Elle est sensiblement égale à la masse en grammes de la totalité des sels dissous dans un kilogramme de l'échantillon d'eau de mer, lorsque tout le carbonate est transformé en oxyde, les atomes brome et iode étant remplacés par un nombre égal d'atomes chlore.

S est donné directement, en fonction de Cl , dans les Tables Hydrographiques de Knudsen (Copenhague, 1901, pp. 1-22).

II. — Base chimique de l'analyse

Lorsqu'on ajoute à une solution de chlorure de sodium une solution de nitrate d'argent, du chlorure d'argent est précipité en flocons blancs, suivant la formule :



Comme il est difficile, au cours de l'addition du nitrate d'argent, de se rendre compte à quel moment précis la totalité des ions Cl^- se trouve précipitée sous forme de chlorure d'argent, on utilise, comme indicateur de fin de réaction, quelques gouttes d'une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4). Lorsque tout le chlore est précipité, l'addition d'un excès de nitrate d'argent donne lieu à la formation d'un précipité de chromate d'argent (Ag_2CrO_4), d'une teinte rouge caractéristique. L'apparition de cette teinte rouge indique, donc, que le titrage est terminé.

Cette réaction offre une excellente base pour la détermination de la chlorinité de l'eau de mer. Les ions halogènes, autres que Cl^- , contenus dans l'eau de mer (brome, iode), réagissent comme le chlore et sont assimilés, dans la définition de la chlorinité, à des ions Cl^- .

La méthode consiste, dès lors, à mesurer dans un verre à réaction un volume déterminé d'eau de mer auquel on ajoute, à l'aide d'une burette, une solution de nitrate d'argent de titre connu, jusqu'à ce que tous les ions halogènes se trouvent précipités. La quantité de nitrate d'argent employée permettra d'évaluer la chlorinité de l'échantillon d'eau de mer.

L'exactitude du résultat obtenu par ce procédé de titrage dépend principalement des facteurs suivants :

1° La précision obtenue dans la détermination du volume de l'échantillon d'eau de mer entrant en réaction.

2° La précision obtenue dans la détermination du volume de la solution de nitrate d'argent nécessaire à la réaction.

3° La précision avec laquelle on connaît le titre de la solution de nitrate d'argent.

Il est difficile d'obtenir la précision requise, tant dans la détermination des volumes que dans celle du titre d'une solution, par les procédés titrimétriques généralement employés dans les laboratoires de chimie.

C'est pourquoi on a recours à l'« eau normale », c'est-à-dire, une eau de mer étalon, dont la chlorinité, d'environ 19,38 ‰, a été déterminée avec une très grande exactitude par d'autres méthodes, plus compliquées. Le principe de l'analyse consistera, dès lors, à mesurer des volumes *égaux* (sans qu'il soit nécessaire d'en connaître la valeur exacte) d'un échantillon d'eau de mer et d'un échantillon d'eau normale, et à déterminer le *rapport* entre les quantités de nitrate d'argent employées à précipiter la totalité des ions halogènes dans l'un et l'autre de ces échantillons.

Soit, respectivement, N et Cl , les chlorinités de l'eau normale et de l'échantillon d'eau de mer; s' et s leur densité à la température de l'expérience; et soit A et a les volumes de la solution de nitrate d'argent nécessaires pour précipiter la totalité des ions halogènes dans des volumes égaux, respectivement, d'eau normale et de l'échantillon d'eau de mer.

A la température de l'expérience, un litre d'eau normale contient $N.s'$ g d'ions Cl^- et assimilés; un litre de l'échantillon en contient $Cl.s$.

On peut, donc, écrire :

$$\frac{Cl.s}{N.s'} = \frac{a}{A},$$

soit

$$Cl = N \frac{a}{A} \frac{s'}{s}.$$

Dans cette formule, N et s' sont connus avec précision. Par contre, la densité s de l'échantillon dépend de la valeur de Cl , qu'il s'agit, précisément, de déterminer.

Le calcul peut se faire par approximations successives, mais il est laborieux.

Les Tables Hydrographiques de M. Knudsen (pp. 23-34), permettent d'obtenir rapidement Cl en fonction des données N, A et a , sans avoir besoin de recourir à ce calcul.

Un exemple de calcul d'un résultat de titrage à l'aide des Tables Hydrographiques est donné à la fin de cet article.

N. B. — Dans la pratique, les symboles A et a désignent, non les volumes réels de la solution de nitrate d'argent utilisés dans les titrages, mais plutôt, les « lectures » faites sur la burette, correspondant à ces volumes. Ces deux symboles seront utilisés dans la suite de cet article avec cette dernière signification.

III. — Matériel et produits nécessaires

Pour déterminer la chlorinité ou, ce qui revient au même, la salinité, par la méthode de Mohr-Knudsen, on a besoin du matériel suivant :

1. — Pipette Knudsen, à zéro automatique.

2. — Burette Knudsen, à zéro automatique. (Cette burette ne peut être utilisée que pour le titrage d'échantillons d'eau de mer dont la salinité est supérieure à environ 30 ‰. Pour le titrage d'échantillons de plus faible salinité, on a recours à une burette cylindrique ordinaire, graduée en double ml et en dixième de double ml).
3. — Verre à réaction.
4. — Agitateur en verre.
5. — Deux à trois mètres de tubes de verre d'environ 6 mm de diamètre intérieur.
6. — Deux flacons en verre brun, d'une capacité de 6 à 8 litres, pour contenir la solution de nitrate d'argent.
7. — Ballon d'environ 300 ml, destiné à recevoir la quantité de solution de nitrate d'argent dépassant le robinet supérieur de la burette.
8. — Bouteille d'environ 150 ml destinée à recueillir, de temps à autre, la solution de nitrate d'argent, à partir du robinet d'écoulement de la burette.
9. — Deux flacons de 250 ml, munis de bouchons en caoutchouc, destinés à contenir l'eau normale.
10. — Flacon de 250 ml, fermé à l'aide d'un bouchon en liège traversé par une pipette, pour l'addition de la solution de chromate de potassium.
11. — Grand entonnoir en verre pour le filtrage de la solution de nitrate d'argent.
12. — Filtres-pliants en papier et papier filtre ordinaire.
13. — Support muni de deux pinces pour la burette et d'une pince pour le ballon.
14. — Curseur pour faciliter la lecture sur la burette.
15. — Chronomètre compte-secondes.
16. — Tables Hydrographiques de Knudsen.
17. — Lampe pour souder les tubes de verre.
18. — Etagère sur laquelle sera placée la bouteille de nitrate d'argent.
19. — Cuve pour recueillir l'eau de lavage, ainsi que le liquide et le précipité de chlorure d'argent provenant des titrages.
20. — Petit flacon de glycérine, pour le graissage du robinet de la pipette et du robinet supérieur de la burette.
21. — Petit bocal de mastic pour le graissage des deux robinets inférieurs de la burette.
22. — Petit entonnoir permettant de verser de l'acide sulfurique concentré dans la burette, pour son nettoyage.
23. — Ballon jaugé d'un litre.
24. — Eprouvette graduée de 250 ml.

25. — Couteau à couper le verre.

26. — Poire en caoutchouc.

Pour le titrage de 1 000 échantillons de salinité voisine de 35 ‰, on a besoin d'environ :

- 1,8 kg de nitrate d'argent,
- 10 tubes d'eau normale,
- 45 gr de chromate de potassium,
- 100 litres environ d'eau distillée,
- 2 litres d'acide sulfurique concentré,
- 1 litre d'eau ammoniacale.

IV. — Description des instruments

a) *Pipette Knudsen, à zéro automatique* (fig. 1). — Cette pipette permet de prélever rapidement et avec précision, un volume constant de liquide, d'environ 15 ml. Elle est munie, à sa partie supérieure, d'un robinet à deux voies. A l'aide du robinet, on peut, soit établir la communication entre le corps de la pipette et l'une des branches *A* ou *B*,

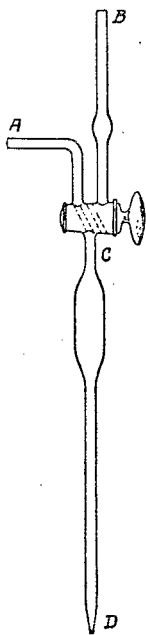


FIG. 1

Pipette Knudsen à zéro automatique

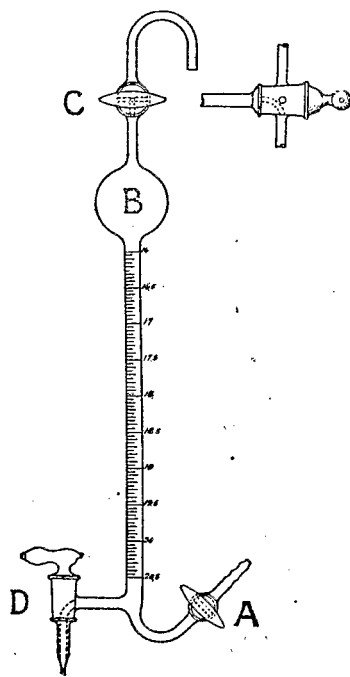


FIG. 2

Burette Knudsen à zéro automatique

soit isoler ce corps de l'ensemble de ces deux branches. On remplit la pipette de liquide en aspirant par la branche *B*, et on la vide en tournant le robinet de manière à établir la communication avec la branche *A*, par laquelle l'air atmosphérique pénètre. La durée de l'écoulement doit être d'environ 30 secondes. Si elle en diffère sensiblement, il faut régler le diamètre intérieur de la pointe. Avant d'utiliser une nouvelle pipette, il est recommandé de la calibrer à l'aide d'eau distillée. (Le calibrage consistera à déterminer le volume exact de liquide délivré par la pipette *dans les conditions où cette dernière sera utilisée*. Cette opération sera répétée un certain nombre de fois (dix ou plus). L'écart moyen entre les valeurs obtenues permettra une évaluation de la *fidélité* de la pipette, qualité essentielle à exiger de cet instrument.)

b) *Burette Knudsen, à zéro automatique* (fig. 2). — Cet instrument sert à faire couler la solution de nitrate d'argent dans le verre à réaction, et à déterminer le volume exact de cette solution utilisé pour chaque titrage. On remplit la burette de la solution de nitrate d'argent à l'aide du robinet inférieur *A*, servant à la faire communiquer avec le flacon réservoir. Lorsque le liquide dépasse le robinet supérieur *C*, on tourne le robinet *A* de manière à couper la communication avec le flacon réservoir, puis le robinet *C*, de manière à faire communiquer la burette avec l'atmosphère. On n'a plus, alors, qu'à tourner le robinet d'écoulement *D*, pour faire couler la solution de nitrate d'argent dans le verre à réaction.

L'unité de graduation de la burette est le double millilitre. De 0 à 16, la burette ne porte pas de graduations, celles-ci commençant généralement à 16 et allant jusqu'à 22,5 ou 23,5. Une telle burette peut être employée pour la titration d'eaux de tous les océans et de toutes les mers, à l'exception des mers à très faible salinité (par exemple la mer Baltique) et des estuaires, qui nécessitent l'emploi d'une burette cylindrique ordinaire, divisée en double ml.

Si la burette n'est pas munie d'un certificat d'étalonnage, il faut la calibrer soi-même, avant de l'utiliser, à l'aide d'eau distillée. Voici, à titre d'exemple, les résultats d'un tel calibrage :

BURETTE N° 1 192 — ETALONNAGE A 20° C

Division de l'échelle graduée	Correction	Correction relative
16,00	— 0,008	— 0,001
17,00	— 0,008	— 0,001
18,50	— 0,008	0,000
20,00	— 0,008	0,000
21,50	— 0,002	+ 0,007

De 16,00 à 20,00, la correction est si importante, qu'il faudrait en tenir compte pour la détermination du volume exact écoulé de la solution de nitrate d'argent.

Or, dans cet exemple, la correction est uniforme pour un long intervalle de graduations, englobant les valeurs possibles de la lecture A , correspondant à l'eau normale (voisine de 19,38). Dans ce cas, il est plus avantageux de substituer à cette correction absolue, une « correction relative », que nous définirons de la manière suivante :

Une détermination de chlorinité donne lieu aux lectures a et A auxquelles correspondent, respectivement, les corrections de calibre c et C . Les volumes exacts de la solution de nitrate d'argent correspondant à ces deux lectures sont respectivement proportionnels à $a + c$ et $A + C$. Or, nous avons vu (chap. II) que le résultat de la détermination ne dépendait que du rapport de ces deux volumes, soit $\frac{a + c}{A + C}$. Ce rapport peut s'écrire :

$$\frac{a + c}{A + C} = \frac{a}{A} \frac{1 + \frac{c}{a}}{1 + \frac{C}{A}},$$

soit, avec une approximation suffisante,

$$\frac{a + c}{A + C} = \frac{a}{A} \left(1 + \frac{c}{a} - \frac{C}{A} \right) = \frac{a + c - a \frac{C}{A}}{A} = \frac{a + c'}{A}$$

avec $c' = c - a \frac{C}{A}$.

Cela équivaut à considérer comme identiquement nulle la correction correspondant à la lecture A pour l'eau normale, et à remplacer la correction c par l'expression $c' = c - \frac{Ca}{A}$, que nous appellerons « correction relative ».

Lorsque, comme dans l'exemple ci-dessus, les corrections c et C sont égales ou, même, très voisines, la correction relative c' est négligeable, le rapport $\frac{a}{A}$ étant très voisin de 1.

Dans cet exemple, on prendra $A = 19,4$ et $C = 0,008$. Les valeurs de la correction relative, figurant dans la troisième colonne, sont parfaitement négligeables entre les divisions 16 et 20 de l'échelle de graduation.

c) *Curseur pour la lecture sur la burette.* — Pour faciliter la lecture sur la burette, on peut utiliser un curseur composé d'une pince de

bois noir, à la partie postérieure de laquelle est fixé un petit bout de verre opale. Lorsque le curseur est fixé juste au-dessous du ménisque, celui-ci apparaît nettement sur le verre opale.

d) *Verre à réaction.* — Le verre à réaction doit être à parois tronconiques. Les diamètres supérieur et inférieur doivent être, respectivement, voisins de 7 et 5 cm, et la hauteur d'environ 10 cm.

e) *Agitateur en verre.* — Il sert à agiter le mélange de liquide et de précipité dans le verre à réaction. La forme la plus pratique est celle d'une baguette cylindrique d'environ 17 cm de long, aplatie à l'une des extrémités de manière à former un disque d'environ 16 mm de diamètre. Le diamètre de la baguette doit être voisin de 5 mm. Pour pouvoir mieux la tenir en main, il est recommandé de la gainer à sa partie supérieure à l'aide d'un bout de tube en caoutchouc.

f) *Flacon compte-gouttes, pour le chromate de potassium.* — La solution de chromate de potassium servant d'indicateur de fin de réaction, se conserve le plus commodément dans un flacon de 250 ml, fermé par un bouchon de liège percé d'un trou par lequel passe une pipette munie à son extrémité supérieure d'une petite poire en caoutchouc. Cette pipette permet d'ajouter facilement à l'échantillon d'eau de mer, le nombre de gouttes correspondant à 0,5 ml.

V. — Préparation des solutions

Contrôle de l'eau distillée. — Les solutions de nitrate d'argent et de chromate de potassium sont préparées toutes deux avec de l'eau distillée, qui doit être absolument exempte de chlore (ou, plutôt, d'halogènes). Pour en vérifier la pureté, on en met une petite quantité dans un tube à essai, et on y ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. Si la solution devient trouble, l'eau distillée n'est pas suffisamment pure.

Solution de nitrate d'argent. — On prépare la solution de nitrate d'argent en ajoutant à chaque litre d'eau distillée 37,11 gr de nitrate d'argent pur. Le mieux est de préparer la solution par 4,5 ou 6 litres à la fois, dans les proportions suivantes :

A	4 litres d'eau distillée :	ajouter	148,44 gr	de nitrate d'argent.
5	—	—	: —	185,55 gr —
6	—	—	: —	222,66 gr —

La solution est préparée et conservée dans un flacon brun de 6 à 8 litres de capacité. La bouteille, ainsi que le ballon jaugé servant à mesurer l'eau distillée, doivent être soigneusement nettoyés avant de servir. Si l'eau distillée adhère par gouttes à la face intérieure de l'un

des récipients, il faudra nettoyer ce dernier à l'acide sulfurique concentré avant de pouvoir s'en servir.

Solution de chromate de potassium. — Dissoudre 20 gr de chromate de potassium pur dans 250 ml d'eau distillée.

Eau normale. — Elle est fourni par le « Dépôt d'eau de mer normale », Charlottenlund Slot, Charlottenlund (Danemark). Elle est délivrée en ampoules de verre scellées contenant environ 200 ml (fig. 3). Au moment de l'utiliser, on transvase l'eau normale dans une bouteille de verre, pouvant être bouchée hermétiquement à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. On coupe, d'abord, l'une des pointes à l'aide d'un couteau à couper le verre, et on secoue l'ampoule de manière à faire couler un peu de liquide dans la bouteille. Cette petite quantité de liquide sert à rincer la bouteille. Elle est aussitôt jetée. Cela fait, on essuie le goulot de la bouteille et on y introduit la pointe ouverte de l'ampoule. On coupe alors l'autre pointe et on fait couler l'eau normale dans la bouteille. On ferme alors hermétiquement avec le bouchon en caoutchouc, pour éviter toute évaporation. Il faut toujours employer deux bouteilles pour l'eau normale. Quand il ne reste dans l'une des bouteilles qu'une quantité de liquide juste suffisante pour un ou deux titrages, on remplit la seconde, de manière à pouvoir effectuer deux titrages successifs d'eau normale avec le contenu de la première puis de la deuxième bouteille, ceci afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'évaporation depuis le remplissage de la première bouteille.

La chlorinité de l'eau normale est très voisine de 19,38 ‰. Elle est indiquée sur l'étiquette de l'ampoule scellée, avec trois décimales exactes.

Mastic. — Le mastic qui sert à graisser les robinets peut avoir la composition suivante (d'après Oxner^(*)) : sept parties de caoutchouc ordinaire, qu'on fait fondre à petit feu dans une capsule en porcelaine, en y mélangeant trois parties de vaseline pure et une partie de paraffine. On peut aussi employer une autre variété de mastic composée de deux parties de lanoline et d'une partie de cire blanche, le mélange étant fondu à petit feu dans une capsule.

On peut également utiliser d'autres variétés de mastic, que l'on trouve dans le commerce préparées à diverses fins.

VI. — Préparation des instruments

Avant l'usage, la pipette et la burette doivent être soigneusement nettoyées. Si, au cours des opérations, il se forme des taches de graisse à l'intérieur des instruments, de sorte qu'après vidage, de petites goutte-

(*) OXNER (M.). — Manuel pratique d'analyse de l'eau de mer. I. Chloruration par la méthode de Knudsen (avec une préface de M. Knudsen). (Bull. Comm. Int. Expl. Scient. Médit., Monaco, 1920, n° 3.)

lettes de liquide demeurent adhérentes aux parois, ou bien le ménisque n'a plus une forme tout à fait régulière, il faut procéder à un nouveau nettoyage. On peut le faire le plus efficacement en remplissant la pipette ou la burette d'acide sulfurique concentré. Parfois, il sera nécessaire de laisser l'appareil plein d'acide pendant 24 heures pour arriver à supprimer toute trace de graisse.

Après avoir été nettoyés à l'acide sulfurique, les appareils sont rincés soigneusement avec de l'eau distillée, qui n'a pas été préalablement en contact avec des objets gras (bouteilles, tubes de verre, etc.). Les robinets sont, alors, soigneusement essuyés, graissés et remis en place. Le robinet supérieur de la burette et celui de la pipette sont graissés avec une petite goutte de glycérine; les deux robinets inférieurs de la burette avec du mastic. La quantité de lubrifiant à appliquer aux divers robinets doit être juste suffisante pour assurer leur bon fonctionnement et leur étanchéité quand ils sont fermés. Remis en place et tournés une ou deux fois, leurs boisseaux doivent devenir uniformément transparents, sans formation de stries. Le plus léger excès de graisse peut risquer de boucher les orifices des robinets, ou d'être entraîné à l'intérieur de l'appareil, ce qui obligerait à en recommencer le nettoyage à l'acide.

On place alors la burette sur son support et on la relie au flacon de nitrate d'argent *A* (fig. 4). L'extrémité supérieure de la burette est reliée par l'intermédiaire d'un tuyau en caoutchouc, à un petit ballon en verre *B*, qui sert à recueillir les quantités de liquide dépassant le robinet supérieur. Tous les tubes de verre et tuyaux de caoutchouc doivent être méticuleusement nettoyés avant leur emploi. Il ne faut pas employer de l'acide sulfurique concentré pour le nettoyage des tuyaux en caoutchouc.

Les instruments étant mis en place, on agite fortement la solution de nitrate d'argent contenue dans le flacon réservoir *A*, puis on remplit la burette en établissant dans ce flacon une légère surpression à l'aide d'une poire en caoutchouc reliée au tube *C*. On remplit et l'on vide la burette plusieurs fois pour s'assurer que la concentration de la solution de nitrate d'argent est la même dans la burette et dans le flacon *A*, et afin de supprimer les bulles d'air qui pourraient se former dans le tube d'arrivée.

On vérifie ensuite que le robinet d'arrivée de la burette est bien étanche. A cet effet, ce robinet étant fermé, on fait couler de la burette une quantité telle que le ménisque arrive un peu au-dessus du trait inférieur de l'échelle graduée. Au bout de cinq minutes environ, on fait une lecture de la burette, que l'on répétera au bout de cinq autres minutes, au moins. Si les deux lectures sont identiques, le robinet est étanche et la burette est prête à servir. Sinon, il faut procéder à un nouveau graissage du robinet.

Le verre à réaction est nettoyé à l'eau distillée avant l'usage. Si, à la suite de titrages, il a été noirci par du chlorure d'argent, il doit être nettoyé à l'eau ammoniacale avant d'être utilisé à nouveau.

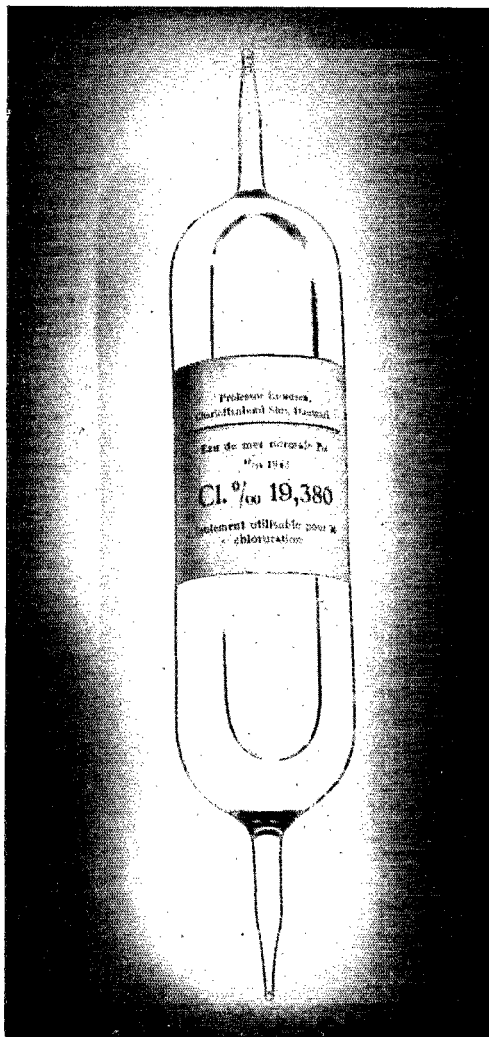


FIG. 3
Tube d'eau normale

VII. — Exécution pratique de l'analyse

Rinçage de la pipette

La pipette doit toujours être rincée avec le liquide qu'elle est appelée à contenir. Cette opération doit être répétée chaque fois que l'on passe d'un échantillon d'eau de mer (ou d'eau normale) à un autre. On y procède de la façon suivante :

1° On tourne le robinet de la pipette de manière à interrompre la communication entre le corps et les deux branches *A* et *B* (fig. 1).

2° On essuie la pointe de la pipette avec un chiffon mou propre.

3° La pointe est plongée dans l'échantillon d'eau de mer, préalablement agité.

4° On aspire avec la bouche par la branche *B* et l'on tourne aussitôt le robinet de manière à établir la communication entre cette branche *B* et le corps de la pipette. On continue d'aspirer jusqu'à ce que le liquide remplisse le tiers ou la moitié de l'appareil. On ferme, alors, le robinet.

5° On retire la pipette de l'échantillon (que l'on rebouche aussitôt), on l'agite un peu, on la renverse au-dessus de la cuve servant à recueillir l'eau de rinçage, et l'on tourne le robinet pour rétablir la communication avec la branche *B*, par laquelle le liquide s'écoule.

6° On répète le rinçage une deuxième fois, de manière identique.

La pipette est alors apte à contenir un prélèvement de l'échantillon avec lequel elle vient d'être rincée.

Précaution : Pendant l'évacuation de l'eau de rinçage, le robinet doit être tourné de manière à couper la communication avec la branche *A*. *La branche A doit toujours être absolument sèche lors de l'emploi de la pipette.*

Prélèvement de l'échantillon d'eau de mer

7° Répéter les opérations 1, 2 et 3.

8° On répète l'opération 4 mais en aspirant, cette fois, jusqu'à ce que le liquide remplisse totalement la pipette et dépasse le robinet de quelques centimètres.

9° On retire la pipette et on essuie légèrement la pointe avec le chiffon mou. On rebouche aussitôt le flacon contenant l'échantillon.

10° On introduit la pointe de la pipette jusqu'au fond du verre à réaction, et on tourne le robinet pour établir la communication entre le corps et la branche *A*. A mesure que le liquide s'écoule, on relèvera progressivement la pipette, dont la pointe sera toujours maintenue à quelques millimètres au-dessous de la surface du liquide.

11° Lorsque l'écoulement prend fin, on retire lentement la pipette du liquide. On la replonge à nouveau de quelques millimètres sous la surface du liquide, puis on la retire définitivement, toujours lentement.

12° On ferme le robinet, on essuie légèrement la pointe, et l'on range la pipette.

Précautions : A. — Pendant les manipulations, ne jamais toucher avec les doigts le corps de la pipette, afin que la chaleur de la main ne puisse en modifier le volume. Eviter, même, d'en approcher trop les mains.

B. — Pour que le ruissellement du liquide le long de la face intérieure de la pipette se fasse de la même manière au cours de chaque prélèvement, il faut, d'une part, tenir la pipette exactement verticale et, d'autre part, veiller à ce que l'intervalle de temps qui s'écoule entre le moment où l'on ouvre le robinet et celui où l'on retire définitivement la pipette de dessus le verre à réaction, soit toujours le même.

C. — Veiller à ce que la pipette demeure absolument propre à l'intérieur, pour que l'écoulement se fasse d'une manière tout à fait régulière, sans laisser de gouttelettes adhérant aux parois. Toute trace de graisse ou d'impureté quelconque doit être aussitôt enlevée par un nettoyage méticuleux.

D. — Chaque fois qu'on tourne le robinet, appuyer légèrement suivant son axe. Cette recommandation est valable, également, pour les robinets de la burette.

Titrage

13° On ajoute à l'échantillon d'eau de mer dans le verre à réaction quelques goutte de chromate de potassium correspondant à environ 0,5 ml. Ce nombre doit être toujours le même, pour tous les titrages. On fait cette addition avec précaution, en se servant de la pipette munie d'une poire dont nous avons parlé (Chap. III et IV), de manière à ne pas provoquer la projection de gouttelettes de liquide hors du verre à réaction.

14° On remplit la burette jusqu'à ce que la solution de nitrate d'argent dépasse légèrement le robinet supérieur C (fig. 2). On vérifie que le tube d'écoulement et le robinet D sont remplis jusqu'à la pointe de ce robinet, sans l'existence d'aucune bulle d'air. Si une gouttelette de liquide dépasse la pointe du robinet, on l'enlève soigneusement avec un bout de papier-filtre.

15° Le verre à réaction est placé sous le robinet d'écoulement de la burette. On tourne alors le robinet supérieur de manière à établir la communication avec l'atmosphère et, tout en déclenchant le chronomètre, on ouvre le robinet d'écoulement. La solution de nitrate d'argent s'écoulera en un jet régulier, qui devra atteindre la paroi du verre un peu au-dessus de la surface du liquide, de manière à éviter toute projection de liquide vers l'extérieur. En même temps, on agite le liquide d'un mouvement égal, à l'aide de l'agitateur.

16° Quand on a ajouté suffisamment de nitrate d'argent pour juger, d'après la teinte du liquide, qu'il suffirait d'environ 2 ml pour finir la réaction, on ferme le robinet d'écoulement. On retire le verre à réaction de dessous la burette et, l'inclinant, on le fait pivoter autour de son axe de manière que le liquide mouille sa paroi jusqu'à mi-hauteur, en se servant, au besoin, de l'agitateur.

17° Le verre à réaction est remplacé sous la burette, et on reprend l'addition de la solution de nitrate d'argent mais, cette fois, goutte par goutte, tout en fouettant le liquide avec l'agitateur.

18° Lorsque tout le liquide a pris une faible teinte rougeâtre, on retire le verre à réaction de dessous la burette, on l'incline, et on le fait pivoter autour de son axe en même temps que l'on met, à l'aide de l'agitateur, le liquide en contact avec la paroi intérieure du verre. On redresse ensuite le verre et l'on bat le liquide énergiquement pendant quinze secondes.

19° On replace le verre à réaction sous la burette et on ajoute une, deux ou trois gouttes ou fractions de gouttes de la solution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le liquide atteigne sa teinte définitive.

20° Deux minutes et demie exactement après le début du titrage, on effectue la lecture de la burette. Cet intervalle de temps peut être légèrement modifié, s'il y a lieu (par exemple, en cas d'échantillons à faible salinité), mais, pour tenir compte du ruissellement de la solution de nitrate d'argent le long de la paroi intérieure de la partie vidée de la burette, il faut toujours effectuer chaque titrage durant le même intervalle de temps.

Précaution : Il est indispensable que les échantillons d'eau de mer, l'eau normale et la solution de nitrate d'argent soient à une même température, celle du laboratoire, durant les titrages. Cette température ne devrait pas varier sensiblement au cours d'une série de titrages. Une différence de température de 1° C entre l'échantillon d'eau de mer et l'eau normale, donnerait lieu à une erreur de 0,005 ‰ sur la valeur trouvée pour la chlorinité de l'échantillon.

Méthode pratique d'analyse d'une série d'échantillons d'eau de mer

En raison du temps considérable que demande la préparation des instruments, on a avantage à ne faire que des analyses de longues séries d'échantillons. Il faut toujours répéter deux fois le premier titrage, pour se faire la main, et pour s'assurer que tout est bien au point. L'expérience joue un très grand rôle dans l'exactitude des résultats, celle-ci ne pouvant être atteinte d'une manière satisfaisante que si tous les titrages sont effectués de manière identique, chacune des phases de l'opération durant le même intervalle de temps. Plus le titrage se fait de manière routinière, plus le résultat est satisfaisant. Nul ne peut se considérer comme suffi-

samment expérimenté, tant qu'il n'est pas en mesure de refaire dix fois de suite le titrage d'un même échantillon avec des lectures sur la burette ne différant pas entre elles de plus de 0,01.

Après analyse de deux ou trois échantillons d'une série, on effectue un titrage d'eau normale. Ce titrage devra également être répété deux fois. On continue ensuite les titrages des échantillons d'eau de mer, en faisant un titrage d'eau normale après chaque dizaine d'échantillons. Ce dernier nombre peut varier légèrement suivant les circonstances. Si les conditions de température et d'éclairage sont suffisamment constantes, on peut augmenter le nombre des analyses d'eau de mer entre deux titrages d'eau normale, le diminuant si elles sont variables. Si l'on vient à interrompre les analyses pendant une demi-heure ou plus, il faut faire un titrage d'eau normale au moment de la reprise du travail, afin de s'assurer que la lecture *A* ne s'est pas modifiée pendant l'interruption.

Précautions : A. — A la fin d'une journée de travail, il est recommandé de mettre des pinces sur les tuyaux de caoutchouc (voir fig. 4), d'une part pour éviter toute évaporation de la solution de nitrate d'argent et, d'autre part, pour éviter la perte de grandes quantités de cette solution en cas d'accident survenant, par exemple, pendant le nettoyage des locaux.

B. — Si le dispositif de titrage n'a pas été utilisé pendant plusieurs jours, et qu'il ait été trouvé, néanmoins, en état de servir, il faut regarder s'il ne s'est pas formé de cristaux de nitrate d'argent autour des robinets de la burette. Les enlever, au besoin, avec un chiffon humide.

C. — La solution de nitrate d'argent recueillie dans le ballon *B* (fig. 4) destiné à recevoir le trop-plein de la burette, ainsi que celle recueillie à la suite du rinçage de la burette avant une série de titrages, devra être filtrée avant de pouvoir servir à nouveau. Toute solution de nitrate d'argent nouvellement préparée doit également être filtrée avant d'être utilisée.

VIII. — Calcul des résultats

Nous rappelons la définition des différents symboles utilisés dans les Tables Hydrographiques de Knudsen :

N = Chlorinité (‰) de l'eau normale, indiquée sur l'étiquette collée au tube. Elle est donnée avec trois décimales exactes.

Cl = Chlorinité (‰) de l'échantillon d'eau de mer, valeur qu'il s'agit de déterminer.

A = Lecture sur la burette correspondant à un titrage d'eau normale.

a = Lecture sur la burette correspondant au titrage d'un échantillon d'eau de mer.

$\alpha = N - A.$

k = Cl — a.

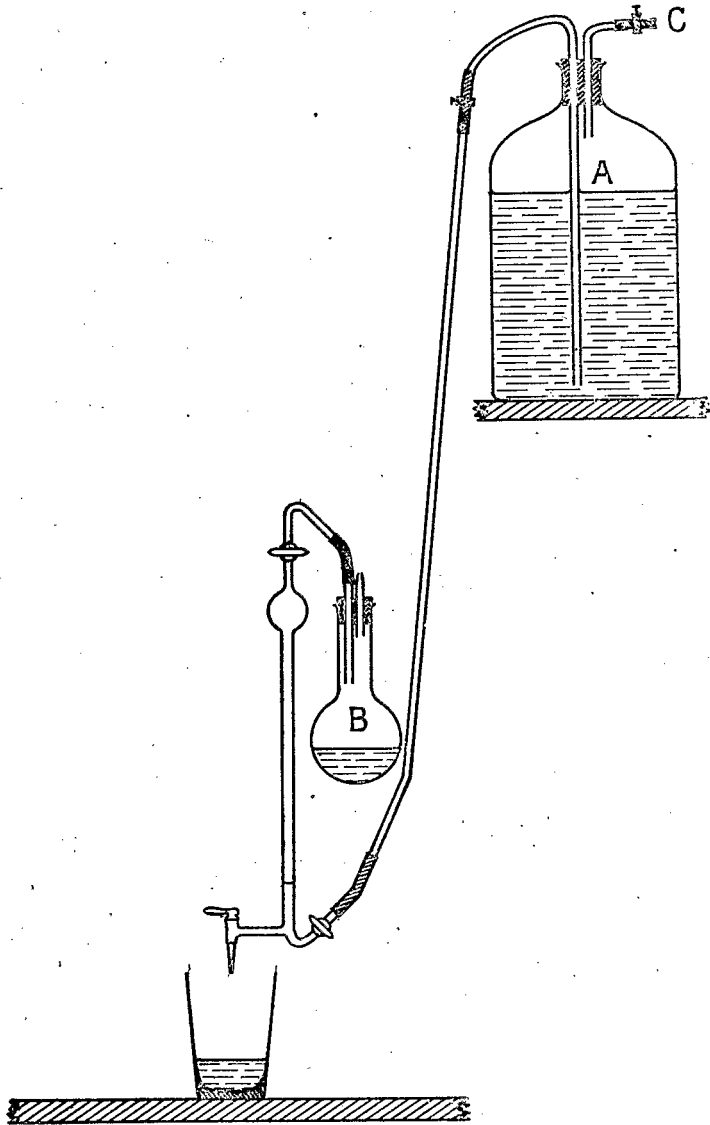


FIG. 4

Dispositif de titrage

64

Date	Température	Numéro de l'échantillon	Lecture	Ct ‰	S ‰	Remarque
14/11	23°	20	19.03	19.08	34.47	$\alpha = +0.040$
		21	19.07	19.12	34.54	
		22	19.14	19.18	34.65	
		23	19.165	19.205	34.70	
	23° Normale	19.34				P16: 19.380
		24	18.71	18.76	33.89	
		25	18.655	18.715	33.81	
		26	18.64	18.70	33.78	
		27	18.64	18.70	33.78	
15/11	23°	28	19.135	19.175	34.64	$\alpha = +0.035$ 2 fois
		29	19.125	19.165	34.62	
		30	19.16	19.20	34.69	
	23° Normale	19.345				P16: 19.380
		31	18.92	18.96	34.25	
		32	18.91	18.95	34.23	
		33	19.11	19.15	34.60	
		34	19.125	19.165	34.62	
		35	19.03	19.08	34.47	
		36	19.02	19.07	34.45	
		37	19.115	19.165	34.62	
		38	19.15	19.19	34.67	
		39	19.165	19.205	34.70	
	23° Normale	19.34				P16: 19.380

FIG. 5
Feuille d'inscription des résultats des analyses

(1047)

A chaque titration d'eau normale, on calcule la grandeur α et on cherche dans les Tables Hydrographiques; aux pages 23 à 34, la colonne correspondant à la valeur de α la plus voisine du nombre trouvé, et du même signe.

On choisit ensuite dans cette colonne la valeur de la correction k correspondant à la valeur α trouvée pour chaque échantillon d'eau de mer. Cette correction est à ajouter, avec son signe, à la lecture a , pour avoir la chlorinité Cl .

Exemple :

Chlorinité de l'eau normale (indiquée sur l'étiquette)	N	=	19,386 ‰
Titrage de l'eau normale, lecture sur la burette...	A	=	19,52
Différence	α	=	-0,134
Titrage d'un échantillon d'eau de mer, lecture sur la burette.....	a	=	21,10
Correction trouvée dans les Tables (page 23, colonne $\alpha = -0,135$).....	k	=	-0,19
Chlorinité de l'échantillon.....	Cl	=	20,91 ‰

Les résultats des analyses sont généralement inscrits sur un registre disposé suivant le modèle de la fig. 5.

Remarque : Les Tables Hydrographiques ne sont utilisables que pour des valeurs de α inférieures ou égales en valeur absolue à 0,15.

Il résulte de cette restriction que le titre d'une solution de nitrate d'argent utilisable pour les titrages, ne peut varier que dans des limites très étroites. Avant d'utiliser une solution nouvellement préparée, il est donc nécessaire d'en contrôler le titre à l'aide de l'eau normale, et de procéder, s'il y a lieu, à une rectification de ce titre. Si l'on trouve $\alpha \geq 0,15$, la solution est trop faible; ajouter du nitrate d'argent ou une solution concentrée de ce sel (on utilise généralement une solution 50 ‰). Si $\alpha < -0,15$, la solution est trop forte, ajouter de l'eau distillée.

BULLETIN
DE
L'INSTITUT OCÉANOGRAPHIQUE

(Fondation ALBERT 1^{er}, PRINCE DE MONACO)

Instructions pratiques
sur la détermination de la salinité de l'eau de mer
par la méthode de titrage de Mohr-Knudsen

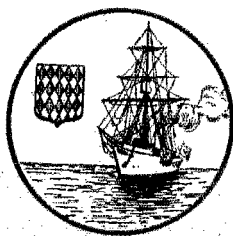
par Helge THOMSEN

avec une préface de Martin KNUDSEN

Deuxième Edition

revue avec la collaboration de M. MENACHE
(Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer)

(Ce Bulletin remplace le Bulletin n° 930 épuisé)



MONACO

B11489