

Simplification de la Table de Titration de M. Knudsen pour la Détermination de la Chlorinité de l'Eau de Mer.

Par

M. Menaché,

Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer, France.

LA Table de Titration de M. Knudsen (2ème partie de *Hydrographical Tables*, 1901¹), pp. 23—34) a été établie pour donner, dans l'interprétation des résultats des titrations, une précision au plus égale à 0.01 ‰-Cl.

Si l'analyse est faite avec une précision supérieure à 0.01 ‰, et si l'on veut que l'erreur résultant de l'emploi de la table pour passer de la lecture a^2) à la chlorinité Cl reste négligeable à cette précision, il suffira de calculer k à la 3ème décimale. Ce calcul impliquerait:—

1° que la correction de calibre de la burette, qui doit être incorporée à a , soit exprimée avec 3 décimales;

2° que α soit exprimé avec 3 décimales.

¹) Reprinted by Tutein & Koch, Copenhagen, 1953.

²) Nous rappelons la signification des différents symboles figurant dans cet article tels qu'ils sont définis dans *Hydrographical Tables* de M. Knudsen pp. III—V:—

N = chlorinité (‰) de l'eau normale.

Cl = chlorinité (‰) de l'échantillon d'eau de mer.

A = lecture à la burette, correspondant à une titration d'eau normale.

a = lecture à la burette, correspondant à une titration de l'échantillon.

α = N — A.

k = Cl — a .

σ_0 = $(\sigma_0 - 1) 1000$, σ_0 étant la densité de l'eau de mer à 0°C., par rapport à l'eau distillée à 4°C.

$\varrho_{17.5}$ = $(s_{17.5}^{17.5} - 1) 1000$, $s_{17.5}^{17.5}$ étant la densité de l'eau de mer à 17.5°C., par rapport à l'eau distillée à la même température.

$\varrho'_{17.5}$ = même signification, mais concernant l'eau normale.

Par mesure de simplification, nous représentons, dans cet article, par ϱ et ϱ' , respectivement $\varrho_{17.5}$ et $\varrho'_{17.5}$.

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

Collection de Références

n° 11490

Le calcul de k à l'aide de la table existante imposerait, alors, une double interpolation, par rapport à a et α , peu commode, par la disposition même de la table.

Une refonte de cette table nous a donc paru utile. La nouvelle table devrait pouvoir donner k avec 3 décimales pour toutes les valeurs intéressantes de a échelonnées de 0.1 en 0.1 et celles de α de 0.001 en 0.001. Son calcul est possible, mais laborieux, à partir de la table existante. Il peut, d'autre part, entraîner de légères erreurs, de l'ordre de quelques unités de la 3^{ème} décimale, surtout au voisinage du maximum de k .

H. H. F. Meyer (1932), chargé de l'analyse des échantillons rapportés par le "Meteor", a entrepris ce calcul pour les valeurs de α comprises entre -0.040 et $+0.040$ mais, dans son compte rendu (1932), il ne publie que la partie correspondant à $\alpha = +0.014$ (Table 73, p. 282).

Le calcul direct, à partir des formules de Knudsen,

$$\begin{cases} k = (a + k) \left(R - \frac{\varrho}{1000} \right) (1 - R) \\ R = \frac{\varrho'}{1000} + \frac{\alpha}{N - \alpha} \left(1 + \frac{\varrho'}{1000} \right) \end{cases}$$

serait encore plus laborieux.

Nous avons pu simplifier le problème, en limitant les calculs au cas particulier $\alpha = 0$ et en ramenant, par un artifice de calcul, tous les autres cas à ce cas particulier.

Soient les valeurs a , A , et α , correspondant à une titration.

$$\begin{aligned} \text{On a:—} & \quad N = A + \alpha \\ \text{et l'on pose:—} & \quad a = A + \beta. \end{aligned}$$

Choisissons une nouvelle unité de volume telle que le volume correspondant à la lecture A , exprimé à l'aide de cette unité, ait précisément pour valeur N . Soit u le rapport de la nouvelle unité à l'ancienne. On a:—

$$\frac{A}{N} = u.$$

La nouvelle valeur du volume correspondant à la lecture a est:—

$$\begin{aligned} a_c = \frac{a}{u} &= \frac{A + \beta}{u} = N + \frac{\beta}{u} = N + \beta \left(1 + \frac{\alpha}{A} \right) = A + \alpha + \beta + \frac{\alpha\beta}{A} \\ a_c &= a + \alpha + \frac{\alpha\beta}{A} \end{aligned} \quad (1)$$

Il suffit, donc, d'élaborer une table pour la seule valeur $\alpha = 0$, et d'y entrer avec la valeur corrigée a_c (a corrigée).

Calcul de la table.

Dans le cas particulier où nous nous sommes placés ($A = N$; $\alpha = 0$), les volumes de la solution de nitrate d'argent nécessaires pour précipiter la totalité des ions halogènes contenus dans des volumes égaux d'eau

normale et d'un échantillon d'eau de mer à analyser sont, respectivement, N et a_c , et l'on a:—

$$\frac{a_c}{N} = \frac{Cl \ s}{N \ s'} \text{ ou } Cl = a_c \frac{s'}{s}$$

s étant la densité de l'échantillon et s' celle de l'eau normale, à la température de l'expérience. En prenant cette température égale à 17.5°C ., l'équation ci-dessus devient:—

$$Cl = a_c \frac{1 + 10^{-3} \varrho'}{1 + 10^{-3} \varrho}$$

$$\text{et } k = Cl - a_c = a_c 10^{-3} \frac{\varrho' - \varrho}{1 + 10^{-3} \varrho}$$

$$k = a_c 10^{-3} \frac{26,729 - \varrho}{1 + 10^{-3} \varrho} \quad (2)$$

ϱ' a été calculé pour $Cl = N = 19.37 \text{ ‰}$, à l'aide des deux formules de *K n u d s e n*:—

$$\begin{cases} \sigma_0 = -0.069 + 1.4708 Cl - 0.001570 Cl^2 + 0.0000398 Cl^3 \\ \varrho = (0.1245 + \sigma_0 - 0.0595 \sigma_0 + 0.000155 \sigma_0^2) 1.00129 \end{cases} \quad (3)$$

Nous avons procédé au calcul de k par la formule (2), de la façon suivante:—

En première approximation, nous sommes partis des valeurs de k données dans la table de titration de *K n u d s e n* à la colonne $\alpha = 0$, et, par interpolation ou extrapolation linéaires, nous avons dressé un tableau de ces valeurs, puis, de celles de Cl , exprimées avec 3 décimales, pour toutes les valeurs de a de 0.1 en 0.1, comprises entre 0.0 et 23.9. L'extrapolation a été nécessaire de 0.0 à 0.2, puis, de 23.1 à 23.9. Ensuite, à l'aide de la première partie de *Hydrographical Tables* (1901, pp. 1—22), à chaque valeur de Cl du tableau, nous avons fait correspondre une valeur ϱ . Nous avons ainsi obtenu un tableau de correspondance entre les valeurs de a et de ϱ , qui nous a permis de reprendre le calcul définitif de k par la formule (2), dans laquelle $a_c = a$. Pour les valeurs de a de 0.0 à 0.9 et de 23.2 à 23.9, ϱ a été calculé à partir des formules (3).

Le calcul de k par la formule (2) a été effectué avec 4 décimales et les valeurs définitives ont été arrondies à 3 décimales.

La différence entre les valeurs ainsi calculées de k et celles qui avaient été prises en première approximation, et qui ont servi au calcul de ϱ , a été au plus égale à 2×10^{-3} , sauf au voisinage du maximum de k (a de 9.4 à 9.7), où elle a atteint 4×10^{-3} . Au voisinage de ce maximum, la disposition de la table de *K n u d s e n* rend, en fait, difficile une interpolation précise.

Désignons par k_1 les valeurs de k prises en première approximation, et par k_2 celles données par le calcul. Et soient, respectivement, dk_1 et dk_2 les erreurs faites sur k_1 et k_2 . On peut écrire:—

$$dk_1 - dk_2 = k_2 - k_1 \leq 4 \times 10^{-3}$$

L'erreur dk_1 sur Cl entraîne sur ϱ une erreur $d\varrho$, qui entraîne à son tour l'erreur dk_2 sur la valeur définitive de k .

En différentiant les formules (2) et (3), on a:—

$$\begin{aligned}d\varrho &= 1.5 dCl = 1.5 dk_1 \\dk_2 &= -a_c 10^{-3} d\varrho = -1.5 \times 10^{-3} a_c dk_1.\end{aligned}$$

a_c étant toujours plus petit que 24, on peut écrire:—

$$|dk_2| < 1.5 \times 10^{-3} \times 24 dk_1 < 0.04 dk_1.$$

Dans l'expression $dk_1 - dk_2$, on peut donc négliger dk_2 devant dk_1 et écrire $dk_1 \leq 4 \times 10^{-3}$, ce qui entraîne $dk_2 < 2 \times 10^{-4}$, donc négligeable.

De même, il est aisé de démontrer que l'erreur pouvant résulter du léger écart susceptible d'exister, pour un échantillon d'eau de mer, entre sa densité réelle et celle donnée par *Hydrographical Tables* en fonction de Cl, est également négligeable.

Nous pouvons, donc, considérer les valeurs définitives de k , figurant dans notre table, comme exactes à la précision de la 3ème décimale.

La nouvelle table que nous proposons, qui n'est, en fait, qu'une simplification de la table de titration de Knudsen, figure ci-dessous.

Table de Titration donnant $k \cdot 10^3$ en fonction de a_c .

	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	D
0	0	3	5	8	10	13	16	18	20	23	3
1	25	28	30	32	35	37	39	41	43	45	2
2	48	50	52	54	56	58	60	62	63	65	2
3	67	69	71	72	74	76	77	79	81	82	2
4	84	85	87	88	90	91	92	94	95	96	1
5	98	99	100	101	102	103	105	106	107	108	1
6	109	110	110	111	112	113	114	115	115	116	1
7	117	118	118	119	119	120	121	121	122	122	1
8	122	123	123	124	124	124	125	125	125	125	0
9	125	125	126	126	126	126	126	126	126	126	0
10	126	125	125	125	125	125	124	124	124	123	0
11	123	123	122	122	121	121	120	120	119	119	-1
12	118	117	117	116	115	114	114	113	112	111	-1
13	110	109	108	107	106	105	104	103	102	101	-1
14	100	99	97	96	95	94	92	91	90	88	-1
15	87	85	84	82	81	79	78	76	75	73	-2
16	71	70	68	66	64	63	61	59	57	55	-2
17	53	51	49	47	45	43	41	39	37	35	-2
18	32	30	28	26	23	21	19	16	14	12	-2
19	9	7	4	2	-1	-3	-6	-9	-11	-14	-3
20	-17	-19	-22	-25	-28	-30	-33	-36	-39	-42	-3
21	-45	-48	-51	-54	-57	-60	-63	-66	-69	-72	-3
22	-76	-79	-82	-85	-89	-92	-95	-99	-102	-106	-3
23	-109	-112	-116	-119	-123	-127	-130	-134	-137	-141	-4

Disposition et usage de la table.

La table donne, directement, la valeur de k pour les valeurs de a_c limitées à la première décimale. Les différences tabulaires sont données dans la dernière colonne, D, et rendent immédiates les interpolations pour la 2ème décimale de a_c . Un trait épais sépare, enfin, les groupes des valeurs positives et négatives de k et de D.

A partir de a , A , et α , ces valeurs étant supposées corrigées de l'erreur de calibre de la burette, on calcule avec 3 décimales:—

$$a_c = a + \alpha + \frac{\alpha\beta}{A}.$$

Suivant la précision des mesures, a et A , avant l'addition de la correction de calibre, auront ou non une 3ème décimale. Généralement, les titrations sont faites à la précision de 0.005 ‰ Cl, et la 3ème décimale est, alors, 0 ou 5. Par contre, α devra être exprimé avec 3 décimales, ainsi que la correction de calibre de la burette.

A cette valeur a_c , on ajoute le nombre k correspondant, tiré de la table, et l'on a:—

$$\text{Cl} = a_c + k.$$

On arrondit, enfin, la valeur trouvée pour Cl, conformément à la précision des mesures.

Ex.: $a_c = 19.261$; $k.10^3 = +4 - 3 \times 0.6 = +2$; $\text{Cl} = 19.263$. On prendra $\text{Cl} = 19.265$ ‰ si la précision des mesures est de ± 0.005 et 19.26 ‰ si cette précision est de ± 0.01 .

Pour des échantillons océaniques à salure voisine de la normale, β est petit en valeur absolue. On peut, alors, rendre négligeable le terme $\frac{\alpha\beta}{A}$, en choisissant le titre de la solution de nitrate d'argent de manière que α , en valeur absolue, soit suffisamment petit.

On retrouve, ainsi, la condition imposée par la table de Knudsen, qui n'est utilisable que pour $|\alpha| \leq 0.15$. Toutefois, cette condition n'est, ici, nullement impérative, et l'un des avantages de la nouvelle table est, précisément, de libérer de cette sujétion. *L'interprétation de l'analyse est toujours possible, avec la même précision, quel que soit le titre de la solution de nitrate d'argent utilisée.*

Une feuille d'analyses pourrait être disposée de la façon suivante:—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Heure	Température	No. de l'échantillon	a	$a + \alpha$	β	$\frac{\alpha\beta}{A}$	a_c	Cl	Observations

Les valeurs figurant aux colonnes 4 et 5 sont supposées corrigées de l'erreur de calibre de la burette.

Notons que $\beta = a + \alpha - N$. β peut donc être calculé en retranchant N du nombre figurant à la colonne 5.

A chaque titration d'eau normale, on calcule α et $\frac{\alpha}{A}$, et on inscrit ces deux nombres dans la colonne 10. Dans les cas courants, eau océanique, titre convenable de la solution de nitrate d'argent rendant α petit en valeur absolue, on peut se contenter, pour le calcul de $\frac{\alpha}{A}$, quand ce calcul est nécessaire, de prendre $A = 20$.

Lorsque le terme $\frac{\alpha\beta}{A}$ est négligeable, les colonnes 6 à 8 sont sans objet ($a_c = a + \alpha$).

Limites d'utilisation de la table.

Les limites d'utilisation de la nouvelle table, pour des valeurs de N différentes de 19.37 ‰ et de la température θ différentes de 17.5°C. (valeurs pour lesquelles elle a été calculée), restent celles définies par M. K n u d s e n (1902, p. 163), suivant les deux formules:—

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dk}{dN} = 0.04 \\ \frac{dk}{d\theta} = -\frac{0.001}{3} \end{array} \right. \quad (4)$$

Formule.

Lors du calcul de la nouvelle table, le paramètre a_c variant en progression arithmétique, les différences secondes de k ont été trouvées sensiblement constantes. k peut donc être correctement représenté, pour l'ensemble des valeurs étudiées de a_c , par une fonction du 2ème degré en a_c , nulle pour 0 et 19.37 et présentant un maximum pour $a_c = \frac{19.37}{2}$.

La formule suivante:—

$$\begin{aligned} k \cdot 10^3 &= 1.337 a_c (19.37 - a_c) \\ &= 25.90 a_c - 1.337 a_c^2 \end{aligned} \quad (5)$$

permet de calculer k avec une précision de 2×10^{-3} pour les valeurs de a_c comprises entre 0 et 22.

Le coefficient de a_c^2 a été déterminé par la méthode des moindres carrés.

Les écarts entre les valeurs obtenues par cette formule et celles données dans notre table, sont représentés, en fonction de a_c , Figure 1.

Application. Titrage des échantillons d'eau de mer pour lesquels la lecture α sortirait de l'échelle de graduation de la burette.

Par un choix convenable du titre de la solution de nitrate d'argent, on peut allonger sensiblement l'intervalle d'utilisation de la burette

classique de K n u d s e n, dans un sens ou dans l'autre. Le titre de la solution de nitrate d'argent doit, toutefois, être tel que la lecture A correspondant à l'eau normale reste dans les limites de l'échelle de graduation.

Supposons une burette graduée de 17 à 21. Avec une solution de nitrate d'argent de faible concentration telle que $A = 20.5$, on peut titrer des échantillons jusqu'à une chlorinité de 16.2 ‰ .

Avec une solution de nitrate d'argent de forte concentration telle que $A = 17.5$, on peut aller jusqu'à $Cl = 23.1 \text{ ‰}$.

En disposant d'une gamme convenable de réactifs, l'intervalle d'utilisation de la burette s'étendra donc de 16 à 23 ‰ , pratiquement, pour toutes les *eaux de mer* proprement dites.

Bien entendu, dans ces cas, il est nécessaire de calculer le terme $\frac{\alpha\beta}{A}$ avec précision.

Le titre d'une solution de nitrate d'argent pourra être caractérisé par la valeur A de la lecture que cette solution donne, en moyenne, avec l'eau normale.

Soit t_A ce titre, que nous définissons comme la masse du sel d'argent contenu dans un litre *de la solution*, à la température du laboratoire, et t_N celui correspondant à la lecture N ($\alpha = 0$). On a:—

$$t_A = t_N \frac{N}{A} \quad (6)$$

Voici la valeur de t_N , à différentes températures, pour les pipettes et burettes classiques (volume de la pipette, 15 ml.; unité de graduation de la burette, 2 ml.):—

Température:	15	17.5	20	25	°C.
t_N	= 36.87	36.85	36.83	36.78	g./l. (de la solution).

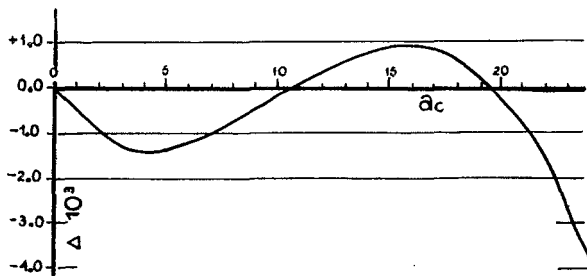


Figure 1. Courbe donnant, en fonction de α_c , la différence Δ entre les valeurs de k obtenues, d'une part, à l'aide de la formule (5) et, d'autre part, à l'aide de la table.

$$(\Delta = k_{\text{calc.}} - k_{\text{table}}).$$

Dans les exemples précédents, et pour 17·5°C.,

$$\text{à } A = 20\cdot5, \text{ correspond le titre } t_{20\cdot5} = 36\cdot85 \frac{19\cdot37}{20\cdot5} = 34\cdot82$$

$$\text{à } A = 17\cdot5, \text{ correspond le titre } t_{17\cdot5} = 36\cdot85 \frac{19\cdot37}{17\cdot5} = 40\cdot79.$$

Références.

- 1901 — Knudsen, M. "Hydrographical Tables." Copenhagen.
1902 — Knudsen, M., Forch, C., Sørensen, S. P. L. "Bericht über die chemische und physikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen." Wiss. Meeresunters., Abt. Kiel, N. F., 6.
1932 — Wüst, G., Böhnecke, G., Meyer, H. H. F. "Ozeanographische Methoden und Instrumente." Wiss. Ergebn. Deutsch. Atlant. Exped. "Meteor", 1925—1927, V, 2, 281—282.

M. MENACHÉ.
SIMPLIFICATION DE LA TABLE DE
TITRATION DE M. KNUDSEN POUR LA
DÉTERMINATION DE LA CHLORINITÉ DE
L'EAU DE MER

EXTRAIT DU JOURNAL DU CONSEIL INTERNATIONAL
POUR L'EXPLORATION DE LA MER
VOL. XIX, No. 3, 1954

AMM...
Secrétaire Général de l'Office
des Recherches Scientifiques et Techniques de l'Auto-
mer
Les Recherches Scientifiques